

Universidad de Extremadura

Facultad de Ciencias

Departamento de Ingeniería Química y Química Física

Obtención de **biodiesel** por transesterificación de aceites vegetales: nuevos métodos de síntesis

Tesis Doctoral Ana Cristina Dinis Vicente Pardal



Badajoz, 2012

Universidad de Extremadura

Facultad de Ciencias

Departamento de Ingeniería Química y Química Física

Obtención de **biodiesel por transesterificación de aceites vegetales: nuevos métodos de síntesis**

**Memoria que presenta Ana Cristina Dinis Vicente Pardal, para optar al
grado de Doctor**

Fdo.: Ana Cristina Dinis Vicente Pardal

Vº Bº de lo Director de la Tesis:

Fdo.: José María Encinar Martín

Profesor Catedrático de Universidad



Badajoz, 2012

AGRADECIMENTOS

No final desta longa caminhada é impossível não parar um momento e, olhando para trás, agradecer a todos que, de uma forma ou outra, me acompanharam neste percurso:

Ao meu orientador, Prof. Dr. D. José María Encinar Martin, por me ter aceitado no seu grupo de trabalho, pelos conhecimentos científicos que me transmitiu, pelo seu apoio e incentivo.

A todos os professores da universidade que tive o prazer de conhecer e com quem ampliei os meus conhecimentos, em diferentes áreas.

A todos os colegas de laboratório, com quem fui trocando experiências. Um obrigado especial à Gloria e à Nuria, por toda a sua amizade.

À Eva pela sua amizade e incentivo.

Ao Instituto Politécnico de Beja, por me ter facilitado as deslocações a Badajoz e pela possibilidade de concorrer ao PROTEC.

À Fundação para a Ciência e Tecnologia, pela atribuição da Bolsa individual de doutoramento, DFRH/BD/46386/2008.

À Junta de Extremadura, pelo financiamento dos projetos PRI06B194 “Biocombustibles: Biodiesel y Bioetanol. Nuevos métodos de síntesis y estrategias agrarias para la producción de materia prima” y PRI09B102 “Obtención de biodiesel a partir de aceite de ricino mediante procesos de transesterificación de segunda generación. Alternativas al aprovechamiento de la glicerina”.

Ao Professor Paulo Santos e ao Professor João Queiroz pelo apoio que me deram em diferentes momentos.

Aos colegas, docentes e não docentes do IPB, pela amizade e apoio sempre presentes. À Teresa, obrigada por ser a minha companheira. À Fátima, obrigada pelos desafios que me foi fazendo.

A todos os meus amigos, que me foram incentivando nos momentos mais difíceis. Obrigado pelos momentos de descontração. À Graça, não só pela amizade, mas também pela revisão do inglês, dos artigos que foram publicados.

Às Irmãs do Sagrado Coração de Jesus, por todo o carinho com que me acolheram em sua casa.

À Joana, pela hospitalidade e amizade.

À Bete, pela ajuda na revisão do texto.

À Joana Areal, pela elaboração da capa da tese.

Aos meus alunos que me foram acompanhando ao longo destes anos.

Obrigado a todos que, de uma forma despretensiosa, se foram interessando pelo meu trabalho.

Por fim, mas sempre mais importante, um obrigado especial à minha família. Aos meus pais e à minha irmã, por todo o amor e incentivo que sempre me deram. Ao Nuno, pelo carinho e apoio e à Sofia, pela alegria que trouxe às nossas vidas. Obrigada por sempre acreditarem em mim.

Mais do que agradecer é altura de pedir desculpa pelos muitos momentos em que não estive presente.

RESUMEN

El impacto ocasionado en el medio ambiente por el uso de hidrocarburos y combustibles fósiles ha motivado la necesidad de buscar otros tipos de energías sostenibles. El biodiesel representa una de las alternativas más interesantes, al reemplazar parcial o totalmente el diesel de origen mineral.

Los aceites vegetales constituyen la materia prima principal en la producción de biodiesel mediante procesos de transesterificación. En este proceso los triglicéridos reaccionan con un alcohol, en la presencia de un catalizador, originando ésteres alquílicos y glicerina.

En el presente trabajo de investigación se ha estudiado la obtención de biodiesel mediante transesterificación de aceites vegetales, utilizando metanol como alcohol, en la presencia de diversos catalizadores y utilizando variadas condiciones experimentales.

Durante la fase de investigación fueron llevados a cabo los siguientes apartados:

- Transesterificación con catalizadores heterogéneos:

El objetivo principal de este apartado ha sido la obtención de biodiesel a partir de aceite de colza utilizando metanol como alcohol de transesterificación y potasio impregnado en óxido de calcio como catalizador. Se ha estudiado la influencia de diferentes variables sobre el proceso de transesterificación: la cantidad de catalizador, el % de impregnación, la velocidad de agitación, la temperatura del medio de reacción y la relación molar metanol:aceite.

Se ha observado que el óxido de calcio, impregnado con nitrato de potasio, puede ser usado como catalizador en la reacción de transesterificación. En este sentido, se ha constatado que la impregnación del óxido de calcio con nitrato de potasio potencia la basicidad del óxido como catalizador. La conversión en biodiesel alcanzada en las mejores condiciones de reacción ha estado próxima al 82%. Sin embargo no ha sido posible reutilizar el catalizador.

- Transesterificación en condiciones sub-críticas:

El objetivo principal de este apartado ha sido la obtención de biodiesel a partir de aceite de colza utilizando metanol, en condiciones sub-críticas. Se ha estudiado la influencia de diferentes variables sobre el proceso de transesterificación: la cantidad

de catalizador, la temperatura del medio de reacción y la relación molar metanol:aceite.

Ha sido posible obtener un alto rendimiento (99,9%) a una presión de reacción relativamente baja.

- Transesterificación con co-solventes:

El objetivo principal de este apartado ha sido la obtención de biodiesel a partir de la transesterificación de aceite de colza utilizando metanol como alcohol, en presencia de catalizadores, y empleando distintos co-solventes. Se ha estudiado la influencia de diferentes variables sobre el proceso de transesterificación: el tipo y la cantidad de catalizador, la velocidad de agitación, la temperatura del medio de reacción, la relación molar metanol:aceite y la relación molar metanol:co-solvente.

La presencia de co-solventes facilita la reacción de transesterificación, habiéndose obtenido una conversión de 97,6%, utilizando éter di-etílico, a una temperatura de 30°C.

- Transesterificación usando un baño de ultrasonido:

El objetivo principal de este apartado ha sido estudiar la aplicación de radiación ultrasónica, para la obtención de biodiesel a partir de aceite de ricino, utilizando metanol como alcohol de transesterificación, empleando un baño de ultrasonido. Se ha estudiado la influencia de diferentes variables sobre el proceso de transesterificación: la cantidad de catalizador, la relación molar metanol:aceite, y la frecuencia y potencia del baño de ultrasonido.

Estudios iniciales con aceite de colza mostraron que la conversión en biodiesel, usando un baño de ultrasonido, era muy baja. Sin embargo, han sido obtenidas altas conversiones, 93,3%, con aceite de ricino, a temperaturas de reacción relativamente bajas. Se ha verificado que la temperatura de la mezcla de reacción aumentaba, como consecuencia de la radiación de ultrasonido.

- Transesterificación usando una sonda de ultrasonido:

El objetivo principal de este apartado ha sido estudiar la aplicación de radiación ultrasónica, para la obtención de biodiesel a partir de aceite de colza, utilizando metanol como alcohol de transesterificación, empleando una sonda de ultrasonido. Se ha estudiado la influencia de diferentes variables sobre el proceso de transesterificación: la cantidad de catalizador, la relación molar metanol:aceite, la amplitud de la sonda de ultrasonido.

La irradiación ultrasónica facilitó la transesterificación del aceite de colza, obteniéndose altas conversiones en biodiesel, en tiempos pequeños de reacción (20 minutos). Se ha verificado igualmente que la temperatura de la mezcla de reacción aumenta, como consecuencia de la radiación de ultrasonido.

Se ha llevado a cabo un estudio cinético de la transesterificación usando una sonda de ultrasonido, considerando el proceso global como una única reacción irreversible. Los resultados obtenidos no permiten la selección de la mejor expresión cinética.

A fin de determinar la posibilidad de utilizar el biodiesel como combustible en motores de combustión interna, el producto final, en los diferentes procesos, fue caracterizado de acuerdo con los criterios especificados por la Organización Europea de Normalización, en la norma EN 14214.

A lo largo de la memoria se exponen los resultados de la caracterización de los aceites, de la optimización de la reacción y de la determinación de las propiedades del biodiesel, para cada proceso estudiado.

Se ha desarrollado un estudio económico sencillo, del proceso de producción de biodiesel en condiciones sub-críticas. Se ha verificado que el mayor porcentaje, del costo total de producción de biodiesel, es referente a la materia prima.

Se ha iniciado un estudio de la caracterización de las aguas residuales, producidas en la etapa de purificación del biodiesel, para posterior estudio del tratamiento de las mismas y posible reutilización en el proceso de síntesis del biodiesel.

Palabras clave: biodiesel; transesterificación; aceites vegetales; catalizadores heterogéneos; condiciones sub-críticas; co-solventes; irradiación ultrasónica.

ABSTRACT

The impact caused in the environment by the use of hydrocarbons and fossil fuels has prompted the need to seek alternative sustainable energies. Biodiesel is one of the promising alternatives, partially or fully, replacing diesel.

Vegetable oils are the main raw material in the production of biodiesel, by a transesterification process, where triglycerides react with an alcohol in the presence of a catalyst, resulting alkyl esters and glycerol.

In the present investigation it was studied the production of biodiesel by transesterification of vegetable oils using methanol as alcohol in the presence of various catalysts.

During the research phase it were developed the following sections:

- Transesterification with heterogeneous catalysts:

The main purpose of this section has been the production of biodiesel from rapeseed oil using methanol as transesterification alcohol and potassium impregnated in calcium oxide as catalyst. It was studied the influence of different variables on the process of transesterification: the amount of catalyst, the % of impregnation, the stirring speed, the temperature of the reaction medium and the molar ratio methanol:oil.

It has been observed that the calcium oxide, impregnated with potassium nitrate, may be used as catalyst in the transesterification reaction, being that the impregnation of the calcium oxide with potassium nitrate increases the basicity of the catalyst. The conversion to biodiesel reached in the best conditions of reaction has been close to 82%. However it wasn't possible to reuse the catalyst.

- Transesterification in -sub-critical conditions:

The main purpose of this section has been the production of biodiesel from rapeseed oil using methanol in sub-critical conditions. It was studied the influence of different variables on the process of transesterification: the amount of catalyst, the temperature of the reaction medium and the molar ratio methanol:oil.

It has been possible to obtain a high yield (99.9%) at a relatively low reaction pressure.

- Transesterification with co-solvents:

The main purpose of this section was the production of biodiesel from rapeseed oil using methanol as transesterification alcohol and using different co-solvents. It was studied the influence of different variables on the process of transesterification: the type and amount of catalyst, stirring speed, temperature of the reaction medium, the molar ratio methanol:oil and the molar ratio methanol:co-solvent.

The presence of co-solvent facilitates the reaction of transesterification, yielding a conversion of 97.6% using di-ethyl ether, at a temperature of 30 °C.

- Transesterification using an ultrasonic bath:

The main purpose of this section was to study the application of ultrasonic radiation, to obtain biodiesel from castor oil using methanol as transesterification alcohol and an ultrasonic bath. It was studied the influence of different variables on the transesterification process: the amount of catalyst, the molar ratio methanol:oil, frequency and power of the ultrasonic bath.

Initial studies, with rapeseed oil, showed that the conversion into biodiesel, using an ultrasonic bath, was very low. On the other hand high conversions were obtained, 93.3%, with castor oil, at relatively low reaction temperatures. It was verified that the temperature of the reaction mixture increased as a result of ultrasonic radiation.

- Transesterification using an ultrasonic processor:

The main purpose of this section was to study the application of ultrasonic radiation, to obtain biodiesel from rapeseed oil using methanol as transesterification alcohol, as well as an ultrasound probe. We have studied the influence of different variables on the process of transesterification: the amount of catalyst, the molar ratio methanol: oil, the amplitude of the ultrasonic processor.

The ultrasonic irradiation facilitated the transesterification of rapeseed oil, yielding high conversions to biodiesel in small reaction times (20 minutes). It was also verified that the temperature of the reaction mixture increased as a result of ultrasonic radiation.

It was carried out a kinetic study of the transesterification using an ultrasonic processor, considering the overall process as a single irreversible reaction. The results obtained do not allow the selection of the best kinetics expression.

To determine the possibility of using biodiesel as fuel in internal combustion engines, the final product in different processes was characterized according to the criteria specified by the European Organization for Standardization, EN 14214.

Along the work it is presented the results of the characterization of oils, optimization of the reaction and determining the properties of biodiesel, for each process studied.

It was developed a simple economic study of the process of biodiesel production in sub-critical conditions. It was verified that the highest percentage of total production cost of biodiesel is related to the raw material.

It was undertaken a study of the characterization of wastewater produced in the purification step of biodiesel, for further study of treatment and possible reuse in biodiesel synthesis process.

Keywords: biodiesel; transesterification; vegetables oils; heterogeneous catalyst; sub-critical conditions; co-solvent; ultrasound irradiation.

GLOSARIO Y ABREVIATURAS

% m/m	Porcentaje total de ésteres metílicos del biodiesel
Ácido p-TS	Ácido p-toluensulfónico
A_E	Señal del éster metílico en estudio en forma de área
AGL	Ácidos grasos libres
A_{Pi}	Señal del patrón interno en forma de área
ASTM	American Society for Testing and Materials
CCI	Coste de capital de inversión CCI
CIE	Coste de inversión específica
C_{MeOH}	Concentración de metanol a un tiempo t
CPB	Coste de producción de biodiesel
C_{Pi}	Concentración del patrón interno, en $g \cdot mL^{-1}$
CTE	Coste total del equipo
C_{TG}	Concentración de triglicéridos a un tiempo t
DBO ₅	Demanda bioquímica de oxígeno
DQO	Demanda química de oxígeno
EDB	Éter Di-butílico
EDE	Éter Di-etílico
EDIP	Éter Di-isopropílico
EM	Ésteres metílicos
ENE 2020	Estrategia Nacional para la Energía
EtBM	Éter <i>tert</i> - Butilmetílico
FAO	Food and Agriculture Organization
FER	Fuentes de energía renovables
G	Glicerina
k	Constante cinética de la reacción
K'	Constante cinética aparente de la reacción
m	Peso de la muestra
m_E	Peso de cada éster metílico en estudio, en g
m_E/m	Contenido en peso de cada uno de los ésteres metílicos
MeOH	Metanol
n_i	La pendiente de la recta que relaciona el cociente de masas con el cociente de áreas, para cada éster con respecto al patrón interno
NK	Nitrógeno Kjeldahl
PA	Bajo contenido en Hg. Reactivos con un contenido bajo en mercurio para análisis de trazas, especialmente por Absorción Atómica
PANER	Plan de acción nacional de energías renovables de España
POFF	Punto de obstrucción de filtro frío
PRS	Purísimo. Productos de pureza apta como auxiliar en análisis químico
PRS-CODEX	Producto que además satisface los requisitos de pureza de los productos químicos usados en el sector farmacéutico (exigencias de farmacopea)

PS	Para síntesis. Disolventes, reactivos e intermedios utilizados en síntesis orgánica
SS	Sólidos suspensos
<i>tep</i>	Tonelada equivalente de petróleo
TG	Triglicéridos
THF	Tetrahidrofurano
TIR	Tasa interna de retorno del proyecto
V_{pi}	Volumen del patrón interno, en mL
α	Orden de reacción respecto a los triglicéridos
β	Orden de reacción respecto al metanol
μ	Viscosidad cinemática en cSt
ρ_{15}	Densidad a 15 °C en $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$
ρ_T	Densidad a una temperatura T (°C) en $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$

ÍNDICE

Agradecimientos.....	v
Resumen.....	vii
Abstract.....	xi
Glosario y Abreviaturas.....	xv
Índice.....	xvii
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. INTRODUCCIÓN.....	3
1.1.1. Plan de acción nacional de energías renovables de España (PANER) 2011 – 2020.....	5
1.1.2. Estrategia nacional para la energía en Portugal (ENE 2020).....	9
1.2. BIODIESEL.....	10
1.3. MÉTODOS DE OBTENCIÓN DE BIODIESEL.....	15
1.3.1. Transesterificación.....	17
A) <i>Alcoholes en el proceso de transesterificación - Relación molar alcohol:aceite</i>	18
B) <i>Temperatura de la reacción</i>	20
C) <i>Velocidad de la agitación</i>	20
D) <i>Ácidos grasos libres</i>	20
E) <i>Transferencia de materia (sistema monofásico o bifásico)</i>	21
F) <i>Contenido en agua</i>	21
1.4. MATERIA PRIMA.....	22
1.4.1. El aceite de colza.....	25
1.4.2. El aceite de ricino.....	26
1.5. TRANSESTERIFICACIÓN CATALÍTICA.....	28
1.5.1. Catálisis homogénea alcalina.....	29
1.5.2. Catálisis homogénea ácida.....	31
1.5.3. Catálisis heterogénea.....	33
A) Estudios con óxido de calcio.....	34
1.6. TRANSESTERIFICACIÓN EMPLEANDO METANOL EN CONDICIONES SUBCRÍTICAS Y SUPERCRÍTICAS.....	38
1.7. TRANSESTERIFICACIÓN EMPLEANDO CO-SOLVENTES.....	40
1.8. TRANSESTERIFICACIÓN EMPLEANDO ULTRASONIDO.....	41
1.9. PROPIEDADES DEL BIODIESEL.....	44
1.9.1. Densidad.....	45
1.9.2. Viscosidad.....	45
1.9.3. Humedad.....	45
1.9.4. Índice de saponificación.....	46
1.9.5. Índice de yodo.....	46
1.9.6. Índice de acidez.....	47

1.9.7. Punto de inflamación y combustión.....	47
1.9.8. Temperatura del 50% de destilado.....	47
1.9.9. Índice de cetano.....	48
1.9.10. Punto de obstrucción de filtro en frío.....	48
1.10. BIBLIOGRAFÍA.....	48
CAPÍTULO 2. MATERIALES Y MÉTODOS.....	57
2.1. PROCESO DE TRANSESTERIFICACIÓN CON CATALIZADORES HETEROGÉNEOS.....	59
2.1.1. Instalación experimental del proceso de transesterificación con catalizadores heterogéneos.....	59
2.1.2. Procedimiento experimental del proceso de transesterificación con catalizadores heterogéneos.....	60
<i>A) Preparación del catalizador.....</i>	61
<i>B) Lixiviación del catalizador.....</i>	61
<i>C) Reutilización del catalizador.....</i>	62
2.1.3. Experimentos efectuados con catalizadores heterogéneos.....	62
2.2. PROCESO DE TRANSESTERIFICACIÓN EN CONDICIONES SUB-CRÍTICAS.....	63
2.2.1. Instalación experimental del proceso de transesterificación en condiciones sub-críticas.....	63
2.2.2. Procedimiento experimental del proceso de transesterificación en condiciones sub-críticas.....	64
2.2.3. Experimentos efectuados en condiciones sub-críticas.....	65
2.3. PROCESO DE TRANSESTERIFICACIÓN EMPLEANDO CO-SOLVENTES.....	65
2.3.1. Instalación experimental del proceso de transesterificación empleando co-solventes.....	65
2.3.2. Procedimiento experimental del proceso de transesterificación empleando co-solventes.....	65
2.3.3. Co-solventes estudiados.....	67
2.3.4. Experimentos efectuados empleando co-solventes.....	67
2.4. PROCESO DE TRANSESTERIFICACIÓN EN PRESENCIA DE RADIACIÓN ULTRASÓNICA. BAÑO DE ULTRASONIDO.....	68
2.4.1. Instalación experimental del proceso de transesterificación utilizando un baño de ultrasonido.....	68
2.4.2. Procedimiento experimental del proceso de transesterificación utilizando un baño de ultrasonido.....	68
2.4.3. Experimentos efectuados utilizando un baño de ultrasonido.....	69
2.5. PROCESO DE TRANSESTERIFICACIÓN EN PRESENCIA DE RADIACIÓN ULTRASÓNICA. SONDA DE ULTRASONIDO.....	70
2.5.1. Instalación experimental del proceso de transesterificación utilizando una sonda de ultrasonido.....	70
2.5.2. Procedimiento experimental del proceso de transesterificación utilizando una sonda de ultrasonido.....	70
2.5.3. Experimentos Efectuados utilizando una sonda de ultrasonido.....	70
2.6. PRODUCTOS UTILIZADOS Y MÉTODOS DE ANÁLISIS.....	71

2.6.1. Productos utilizados.....	71
A) Reactivos empleados en las reacciones de transesterificación.....	71
B) Reactivos utilizados en los análisis cromatográficos.....	72
C) Gases empleados en los análisis cromatográficos, suministrados por Linde.....	73
D) Reactivos utilizados en la determinación de las propiedades del biodiesel.....	73
2.6.2. Instrumentación y condiciones analíticas.....	74
2.7. DETERMINACIÓN DE PROPIEDADES DEL BIODIESEL.....	77
2.7.1. Densidad.....	77
2.7.2. Viscosidad.....	77
2.7.3. Humedad.....	79
2.7.4. Índice de saponificación.....	80
2.7.5. Índice de yodo.....	81
2.7.6. Índice de acidez.....	82
2.7.7. Número de acidez.....	83
2.7.8. Punto de inflamación y combustión.....	83
2.7.9. Temperatura del 50% de destilado.....	84
2.7.10. Índice de cetano.....	84
2.7.11. Punto de obstrucción de filtro en frío.....	85
2.8. EXPERIMENTOS REALIZADOS Y CONDICIONES EXPERIMENTALES EMPLEADAS.....	87
2.9. BIBLIOGRAFÍA.....	92
CAPÍTULO 3. RESULTADOS.....	93
3.1. MATERIA PRIMA.....	95
3.2. TRANSESTERIFICACIÓN CON CATALIZADORES HETEROGÉNEOS.....	95
3.2.1. Influencia del porcentaje de impregnación del catalizador.....	95
3.2.2. Influencia de la cantidad de catalizador.....	96
3.2.3. Influencia de la velocidad de agitación.....	96
3.2.4. Influencia de la temperatura de reacción.....	96
3.2.5. Influencia de la relación molar metanol:aceite.....	97
3.2.6. Influencia de la velocidad de agitación y cantidad de catalizador.....	97
3.2.7. Estudio de la reutilización del catalizador.....	97
3.2.8. Estudio de la lixiviación del catalizador.....	97
3.3. TRANSESTERIFICACIÓN EN CONDICIONES SUB-CRÍTICAS.....	117
3.3.1. Influencia de la temperatura de reacción.....	117
3.3.2. Influencia de la relación molar metanol:aceite.....	117
3.3.3. Influencia de la cantidad de catalizador.....	117
3.3.4. Reacción de transesterificación empleando otros catalizadores.....	118
3.3.5. Influencia del n-hexano, como co-solvente.....	118
3.3.6. Transesterificación de otros aceites.....	118

3.4. TRANSESTERIFICACIÓN CON CO-SOLVENTES.....	146
3.4.1. Influencia de la relación molar metanol:aceite.....	146
3.4.2. Influencia de la cantidad de catalizador.....	146
3.4.3. Influencia de la relación molar metanol:co-solvente.....	146
3.4.4. Influencia de la velocidad de agitación.....	147
3.4.5. Influencia de la temperatura de reacción.....	147
3.4.6. Reacción de transesterificación empleando otros catalizadores.....	147
3.4.7. Influencia del tipo de co-solvente.....	147
3.5. TRANSESTERIFICACIÓN USANDO UN BAÑO DE ULTRASONIDO.....	171
3.5.1. Influencia de la frecuencia del ultrasonido.....	171
3.5.2. Influencia de la cantidad de catalizador.....	171
3.5.3. Influencia de la potencia del ultrasonido.....	172
3.5.4. Influencia de la relación molar metanol:aceite.....	172
3.6. TRANSESTERIFICACIÓN USANDO UNA SONDA DE ULTRASONIDO.....	197
3.6.1. Influencia de la amplitud de la sonda ultrasónica.....	197
3.6.2. Influencia de la cantidad de catalizador.....	197
3.6.3. Influencia de la relación molar metanol:aceite.....	197
3.7. BIBLIOGRAFÍA.....	209
CAPÍTULO 4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	211
4.1. TRANSESTERIFICACIÓN CON CATALIZADORES HETEROGÉNEOS.....	213
4.1.1. Influencia de la cantidad de impregnación del catalizador.....	213
4.1.2. Influencia de la cantidad de catalizador.....	218
4.1.3. Influencia de la velocidad de agitación.....	221
4.1.4. Influencia de la temperatura de reacción.....	222
4.1.5. Influencia de la relación molar metanol:aceite.....	224
4.1.6. Influencia de la velocidad de agitación y cantidad de catalizador.....	226
4.1.7. Estudio de la reutilización del catalizador.....	226
4.1.8. Estudio de la lixiviación del catalizador.....	227
4.2. TRANSESTERIFICACIÓN EN CONDICIONES SUB-CRÍTICAS.....	228
4.2.1. Influencia de la temperatura de reacción.....	228
4.2.2. Influencia de la relación molar metanol:aceite.....	230
4.2.3. Influencia de la cantidad de catalizador.....	231
4.2.4. Influencia del tiempo de reacción.....	232
4.2.5. Reacción de transesterificación empleando otros catalizadores.....	234
A) <i>Catalizadores alcalinos</i>	234
B) <i>Catalizadores ácidos</i>	235
4.2.6. Influencia del n-hexano, como co-solvente.....	236
4.2.7. Transesterificación de otros aceites.....	237
4.2.8. Especificaciones de los combustibles.....	238
4.3. TRANSESTERIFICACIÓN CON CO-SOLVENTES.....	241

4.3.1. Influencia de la relación molar metanol:aceite.....	241
4.3.2. Influencia de la cantidad de catalizador.....	242
4.3.3. Influencia de la relación molar metanol:co-solvente.....	243
4.3.4. Influencia de la velocidad de agitación.....	245
4.3.5. Influencia de la temperatura de reacción.....	246
4.3.6. Reacción de transesterificación empleando otros catalizadores.....	247
4.3.7. Influencia del tipo de co-solvente.....	248
4.3.8. Especificaciones de los combustibles.....	250
4.4. TRANSESTERIFICACIÓN EMPLEANDO UN BAÑO DE ULTRASONIDO.....	252
4.4.1. Influencia de la frecuencia del ultrasonido.....	253
4.4.2. Influencia de la cantidad de catalizador.....	254
4.4.3. Influencia de la potencia del ultrasonido.....	256
4.4.4. Influencia de la relación molar metanol:aceite.....	258
4.4.5. Especificaciones de los combustibles.....	259
4.5. TRANSESTERIFICACIÓN EMPLEANDO UNA SONDA DE ULTRASONIDO.....	262
4.5.1. Influencia de la amplitud de la sonda ultrasónica.....	263
4.5.2. Influencia de la cantidad de catalizador.....	264
4.5.3. Influencia de la relación molar metanol:aceite.....	265
4.5.4. Especificaciones de los combustibles.....	266
4.5.5. Estudio cinético de la transesterificación empleando una sonda de ultrasonido.....	268
4.6. ESTUDO ECONÓMICO.....	272
4.6.1 Análisis técnico y económico.....	274
<i>A) Estimación de los costes de inversión específica (CIE).....</i>	<i>274</i>
<i>B) Estimación del coste de producción de biodiesel.....</i>	<i>276</i>
4.7. AGUAS RESIDUALES PROCEDENTES DEL PROCESO DE PURIFICACIÓN DEL BIODIESEL.....	280
4.7.1. Purificación del biodiesel.....	280
4.7.2. La huella hídrica.....	283
4.7.3. Caracterización y tratamiento de aguas residuales procedentes del proceso de purificación del biodiesel.....	284
<i>A) Caracterización experimental del agua residual, obtenida en el sistema de transesterificación empleando una sonda de ultrasonido.....</i>	<i>287</i>
4.8. BIBLIOGRAFIA.....	290
CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES.....	299
PUBLICACIONES EN LO ÁMBITO DE ESTE TRABAJO.....	307

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

1.1. INTRODUCCIÓN

El petróleo como combustible desempeña un papel vital en el desarrollo industrial, en los transportes, en el sector de la agricultura, permitiendo resolver muchas de las necesidades energéticas básicas del ser humano. Sin embargo, la demanda de energía en el mundo está aumentando rápidamente por lo que se está produciendo un excesivo consumo de este tipo de combustibles fósiles. Por esta razón y porque las reservas de petróleo son limitadas, se están buscando alternativas a este tipo de combustibles [1, 2].

El sector del transporte consume un 30% de toda la energía utilizada en el mundo. Esta cifra se eleva en la Unión Europea al 32% y en España al 39%. Actualmente se consumen diariamente 83,7 millones de barriles de petróleo en todo el mundo y las estimaciones indican que esta cifra aumentará hasta llegar a los 112 millones de barriles diarios en 2020. Cada año se utiliza una cantidad de petróleo cuatro veces superior a la que se descubre. No es que el petróleo se vaya a acabar a corto plazo, pero extraer lo que queda se va haciendo cada vez más difícil y más caro. El suministro futuro depende de nuevos yacimientos, siempre de pequeño tamaño, y de la mejoría en las tecnologías de extracción de los grandes pozos ya existentes, en su mayoría descubiertos en la década de los 70. Más tarde o más temprano, la escasez de petróleo está asegurada, por lo que encontrar y desarrollar soluciones alternativas no sólo es una cuestión ambiental, sino también una necesidad estratégica de futuro [3].

La búsqueda de estas alternativas es aun más acuciante si se considera que el uso masivo de combustibles fósiles en el último siglo ha acarreado diversos y graves problemas ambientales. La mayor conciencia pública sobre los impactos de las emisiones de combustibles fósiles en el medio ambiente y sus peligros potenciales para la salud han concienciado a los gobiernos de todo el mundo para imponer restricciones a las emisiones de la quema de combustibles fósiles, a fin de reducir las emisiones de CO₂, con el objetivo de disminuir el calentamiento global [4-6].

A esta circunstancia hay que añadir la utilización del petróleo como arma política, a lo cual contribuyen las circunstancias geopolíticas y de inestabilidad social, por no mencionar determinadas características culturales, de los países productores. Todo esto contribuye a una inconstancia en el precio del barril de petróleo, que oscila entre máximos y mínimos muy alejados y que provoca una incertidumbre en las previsiones económicas del mundo occidental, debido a la dependencia que tiene de este producto. En consecuencia, parece vital la necesidad urgente de realizar trabajos de investigación para desarrollar combustibles alternativos viables.

Las circunstancias económicas y ambientales referidas han permitido tomar conciencia del valor de unos bienes escasos, de su ineludible desaparición al constituir fuentes no renovables de energía, y de la imperiosa necesidad de encontrar nuevos recursos energéticos que, en un futuro próximo, sustituyan a los primeros. Entre estas, se encuentra la utilización de energías renovables procedentes directa o indirectamente de la energía solar, como por ejemplo, la energía almacenada en la biomasa.

Los biocombustibles surgieron como alternativas a los derivados del petróleo, siempre con la preocupación de mantener los niveles de calidad que el diesel mineral ofrece y con la preocupación de reducir los niveles de contaminación ambiental.

En los últimos años ha surgido diversa legislación europea, española y portuguesa relacionada con la producción de biocarburantes:

- **Directiva 2003/17/CE** del Parlamento Europeo y del Consejo, de 3 de marzo de 2003, por la que se modifica la Directiva 98/70/CE relativa a la calidad de la gasolina y el gasóleo.

- **Directiva 2003/30/CE** del Parlamento Europeo y del Consejo, de 8 de mayo de 2003, relativa al fomento del uso de biocarburantes u otros combustibles renovables en el transporte. Esta Directiva tiene por objeto fomentar la utilización de biocarburantes u otros combustibles renovables como sustitutivos del gasóleo o la gasolina a efectos de transporte en los estados miembros, con el fin de contribuir a objetivos como el cumplimiento de los compromisos asumidos en materia de cambio climático, la seguridad de abastecimiento en condiciones ecológicamente racionales y la promoción de las fuentes de energía renovables. Establece el objetivo de que los biocarburantes alcancen una cuota de mercado sobre los carburantes utilizados en el sector del transporte del 5,75% (en unidades equivalentes de petróleo) para el año 2010.

- **Directiva 2003/96/CE** del Consejo, de 27 de octubre de 2003, por la que se reestructura el régimen comunitario de imposición de los productos energéticos y de la electricidad. Recoge la posibilidad de aplicar reducciones o exenciones fiscales al consumo de biocarburantes.

- **La Directiva de 2009/28/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 23 de abril de 2009**, relativa al fomento del uso de energía procedente de fuentes renovables, fija como objetivos generales conseguir una cuota del 20 % de energía procedente de fuentes renovables en el consumo final bruto de energía de la Unión Europea (UE) y una cuota del 10 % de energía procedente de fuentes renovables en el consumo de energía en el sector del transporte en cada Estado Miembro para el año 2020 [7].

En la tabla 1.1 se puede ver la cuota de energía, procedente de fuentes renovables en el consumo de energía final bruta, en 2005 y el objetivo para 2020 en cada país de la Comunidad Europea.

Tabla 1.1 - Objetivos globales nacionales

País	Cuota de energía procedente de fuentes renovables en el consumo de energía final bruta, 2005	Objetivo para la cuota de energía procedente de fuentes renovables en el consumo de energía final bruta, 2020
Bélgica	2,2 %	13 %
Bulgaria	9,4 %	16 %
República Checa	6,1 %	13 %
Dinamarca	17,0 %	30 %
Alemania	5,8 %	18 %
Estonia	18,0 %	25 %
Irlanda	3,1 %	16 %
Grecia	6,9 %	18 %
España	8,7 %	20 %
Francia	10,3 %	23 %
Italia	5,2 %	17 %
Chipre	2,9 %	13 %
Letonia	32,6 %	40 %
Lituania	15,0 %	23 %
Luxemburgo	0,9 %	11 %
Hungría	4,3 %	13 %
Malta	0,0 %	10 %
Países Bajos	2,4 %	14 %
Austria	23,3 %	34 %
Polonia	7,2 %	15 %
Portugal	20,5 %	31 %
Rumanía	17,8 %	24 %
Eslovenia	16,0 %	25 %
Eslovaquia	6,7 %	14 %
Finlandia	28,5 %	38 %
Suecia	39,8 %	49 %
Reino Unido	1,3 %	15 %

En 2005, España y Portugal, presentaban una cuota de energía procedente de fuentes renovables en el consumo de energía final bruta, de 8,7% y 20,5% respectivamente. Suecia, con 39,8% presentaba la mayor cuota. Como objetivo para 2020 España presenta un valor de 20% y Portugal un valor de 31%.

1.1.1. Plan de acción nacional de energías renovables de España (PANER) 2011 – 2020

Segundo el PANER, el consumo mundial de energía de aquí a 2030 aumentará alrededor del 40% de acuerdo con las previsiones de la Agencia Internacional de la

Energía, impulsado fundamentalmente por la creciente demanda de las economías emergentes, especialmente China e India, que representarán más del 50% del incremento de la demanda. En este entorno, los combustibles fósiles seguirán aportando el 80% de la demanda energética mundial desplazando su consumo a Asia y al Medio Oriente, dónde se localizará la mayor parte del incremento de la demanda de gas natural.

Las previsiones al alza de la demanda energética, junto con la redistribución geográfica del consumo, mermarán las reservas de energías fósiles e impulsarán al alza los precios de las mismas como consecuencia de un mayor desequilibrio oferta-demanda. Adicionalmente, es previsible un mayor impacto ambiental derivado del incremento de emisiones de gases de efecto invernadero asociadas al mayor consumo energético de combustibles fósiles.

La Unión Europea, cuya dependencia energética alcanza actualmente el 53%, ve como viene aumentando su consumo energético y sus importaciones energéticas y observa con preocupación las tendencias actuales [8]. Estas ideas quedan reflejadas en la figura 1.1 donde se puede observar que, tanto Portugal como España, presentan valores por encima de la media europea.

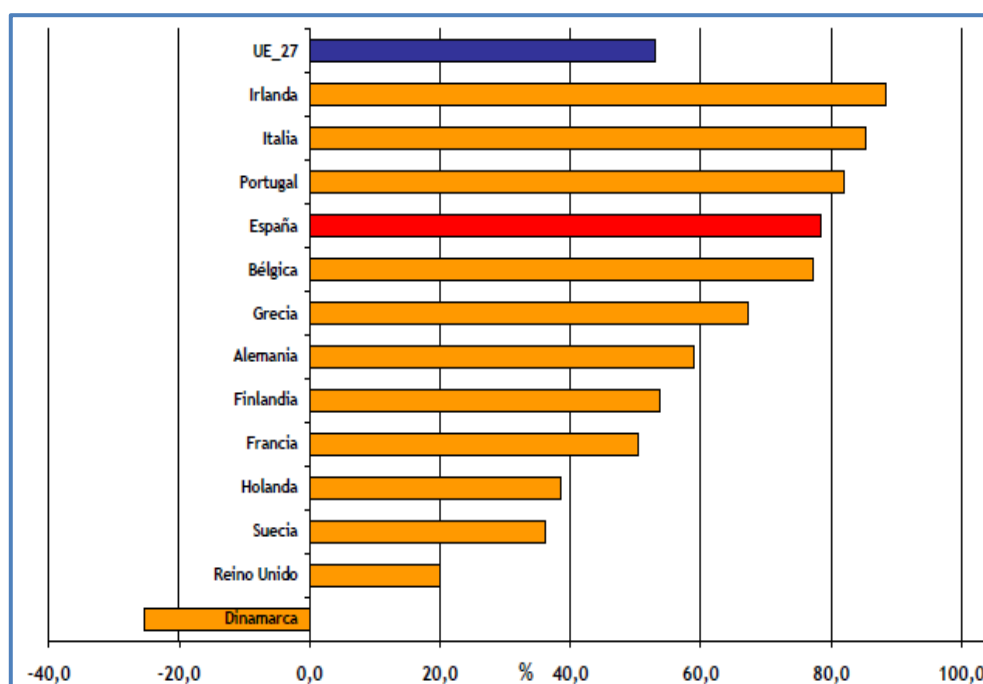


Figura 1.1 - Dependencia energética UE27 2007/2008 [8]

En el ámbito de la Unión Europea, cada vez ha sido más evidente la necesidad de un avance coordinado en la liberalización de los mercados, en la garantía del suministro, el desarrollo de las infraestructuras de interconexión y la reducción de emisiones

contaminantes, entre otras materias. La política energética en España ha avanzado a lo largo de estos ejes comunes de manera armonizada con los países europeos, pero al mismo tiempo se ha singularizado para dar respuesta a los principales retos que han caracterizado tradicionalmente el sector energético español y que, de manera resumida, pueden sintetizarse en los siguientes:

- Un consumo energético por unidad de producto interior bruto más elevado. Para producir una misma unidad de producto interior bruto, España consume más energía que la media de los países europeos, incluso en comparación con aquellos dotados con una estructura industrial y productiva y de un grado de desarrollo económico similar. Esta situación responde a factores de diversa índole, pero no se trata de una situación irreversible, sino del efecto de la acumulación de patrones de crecimiento económico muy intensivos en el consumo de energía. Para corregir esta tendencia, durante los últimos años, se han realizado importantes esfuerzos en materia de ahorro y eficiencia energética, que han permitido iniciar el camino hacia la convergencia con los valores medios europeos en intensidad energética, camino que es necesario recorrer en los próximos años.
- Elevada dependencia energética. La escasa presencia de yacimientos de energía primaria fósil ha supuesto históricamente una elevada tasa de dependencia energética en España. Esta mayor dependencia introduce fuentes de riesgo adicionales sobre los procesos productivos, como los relacionados con la garantía del suministro energético o con la volatilidad de los precios de los mercados internacionales.
- Elevadas emisiones de gases de efecto invernadero, explicadas fundamentalmente por el fuerte crecimiento de la generación eléctrica y de la demanda de transporte durante las últimas décadas [8].

Para dar respuesta a estos retos, la política energética en España se ha desarrollado alrededor de tres ejes: el incremento de la seguridad de suministro, la mejora de la competitividad de la economía y la garantía de un desarrollo sostenible económica, social y medioambientalmente.

El desarrollo de las energías renovables constituye una apuesta prioritaria de la política energética española. Las energías renovables tienen múltiples efectos positivos sobre el conjunto de la sociedad: entre otros, la sostenibilidad de sus fuentes, la reducción en las emisiones contaminantes, el cambio tecnológico, la posibilidad de avanzar hacia formas de energía más distribuidas, la reducción de la dependencia energética y del déficit de la balanza comercial, el aumento del nivel de empleo y el desarrollo rural [8].

Las energías renovables en España han evolucionado hacia una participación creciente en el sistema energético, que se evidencia en la cobertura de la demanda,

expresada tanto en términos de energía primaria como final. En 2009, año de referencia para la elaboración del PANER, las energías renovables han supuesto el 9,4% del abastecimiento de energía primaria (figura 1.2).

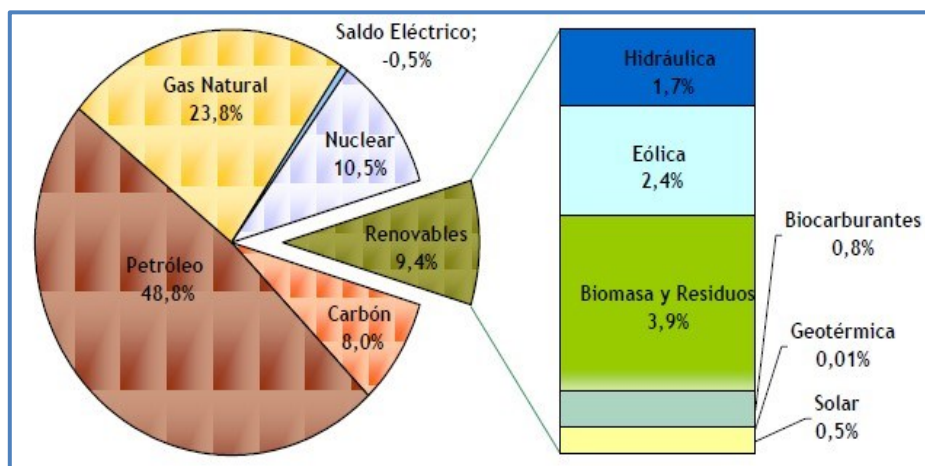


Figura 1.2 - Consumo de Energía Primaria en España. Año 2009 [8]

La producción eléctrica de origen renovable, oscilante debido a las variaciones climatológicas que inciden en los recursos hidráulicos, muestra una mayor estabilización, así como tendencia ascendente, a partir del 2005. En los últimos diez años, la producción eléctrica de origen renovable ha experimentado un incremento superior al 40%, alcanzando, en el año 2009, el 24,7% de la producción eléctrica bruta de España (figura 1.3) [8].

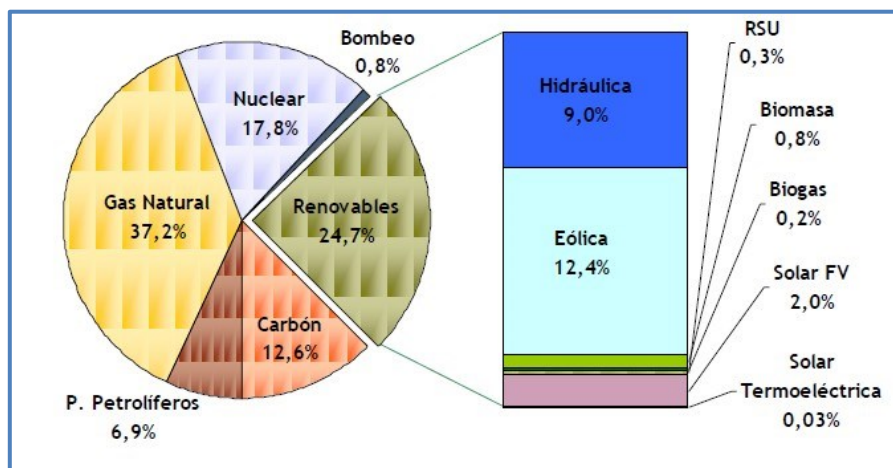


Figura 1.3 - Producción Eléctrica. Año 2009 [8]

La evolución de la capacidad de producción de biocarburantes en España ha sido una de las protagonistas y se caracteriza por los avances de las energías renovables en los últimos años. En el año 2009, las plantas de biocarburantes de España alcanzaron una capacidad de producción anual de más de 4 millones de tep (tonelada equivalente

de petróleo). Sin embargo, el crecimiento de la capacidad de producción no ha ido acompañado de una evolución similar del consumo de biocarburantes (figura 1.4).

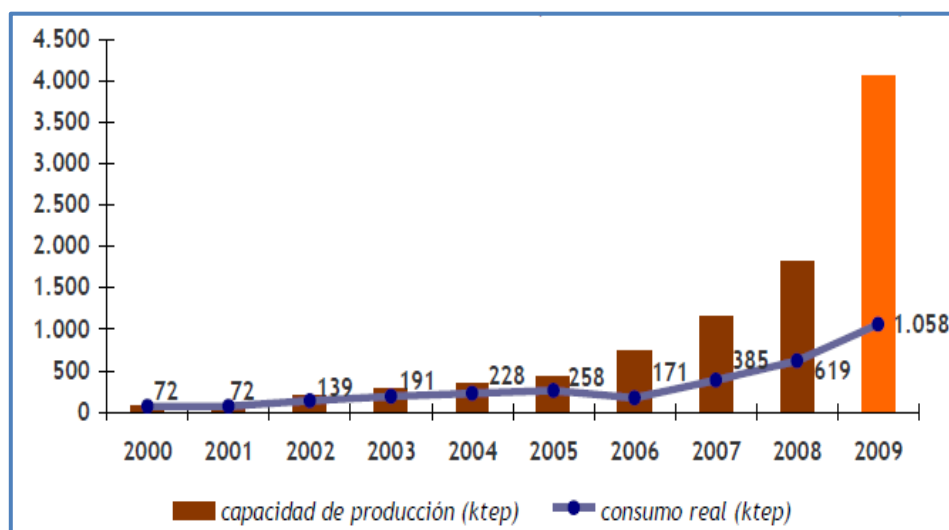


Figura 1.4 - Evolución de los Biocarburantes (consumo y capacidad de producción)[8]

Para incentivar el despegue de éste se han tomado varias medidas, entre las que se destaca la aprobación de la Orden ITC/2877/2008, de 9 de octubre, por la que se establece un mecanismo de fomento del uso de biocarburantes y otros combustibles renovables con fines para el transporte. Es de esperar que la consolidación del esquema recogido en la Orden Ministerial, junto con las acciones desarrolladas desde la Comisión Europea para proteger el mercado europeo de las prácticas comerciales desleales, redunde en una mayor actividad de las plantas de producción españolas [8].

1.1.2. Estrategia nacional para la energía en Portugal (ENE 2020)

En Portugal la última Estrategia Nacional para la Energía, (ENE 2020), pretende conferir a las energías renovables un papel esencial en la estrategia energética y en los objetivos previstos para el sector, con un impacto muy significativo en la economía portuguesa.

A ENE 2020 incorpora los objetivos de la política energética establecidos por el XVIII Gobierno proyectándolos para el horizonte de 2020 y tiene como ambición mantener Portugal en el liderazgo de la revolución energética, expresamente, en el que respeta a la utilización de energías renovables, las cuales, en esta estrategia, contribuyen ampliamente para la concretización de la gran mayoría de esos mismos objetivos.

Así, la política energética nacional, teniendo en consideración la contribución de las fuentes de energía renovables (FER), tiene como principales objetivos:

- Garantizar el cumplimiento de los compromisos nacionales en el contexto de las políticas europeas de energía y de combate a las alteraciones climáticas, permitiendo que en 2020, 31% del consumo final bruto de energía, 60% de la electricidad producida y 10% del consumo de energía en el sector de los transportes por carretera tengan origen en fuentes renovables.
- Reducir la dependencia energética del exterior, basada en el consumo e importación de combustibles fósiles, para cerca de 74% en 2020, a partir de una creciente utilización de recursos energéticos endógenos.
- Reducir en 25% el saldo importador energético con la energía producida a partir de fuentes endógenas, posibilitando una reducción de importaciones estimada en 60 millones de barriles de petróleo.
- Consolidar el clúster industrial asociado a la energía eólica y crear nuevos clústeres asociados a las nuevas tecnologías del sector de las energías.
- Promover el desarrollo sostenible, creando condiciones para el cumplimiento de los compromisos asumidos por el País en cuestión de reducción de emisiones de gases con efecto invernadero, a través de una mayor utilización de las FER y de la eficiencia energética.
- Crear un sistema de planificación y monitorización permanente de la busca y de la oferta potencial de energía para optimizar la gestión integrada de los recursos disponibles, mejorando la seguridad del abastecimiento de energía y promoviendo una utilización más eficiente e integrando las diferentes energías renovables [9].

1.2. BIODIESEL

De acuerdo con la directiva 2003/30/CE, el biodiesel se define como ésteres metílicos, producidos a partir de un aceite vegetal o animal, de calidad similar al gasóleo, para su uso como biocarburante [10].

Así pues, el biodiesel, al producirse únicamente a partir de aceites vegetales o grasas animales, es renovable y biodegradable. La producción de biodiesel no es algo nuevo, ya que la idea de usar el aceite vegetal como combustible se remonta a 1895, fecha en la cual se empieza a concebir un motor tipo diesel. La idea fue desarrollada por Rudolf Diesel, que en 1909 fabricó el primer motor diesel que funcionaba con aceite vegetal (maní o cacahuete). En 1912, Rudolf Diesel dijo, “el uso de los aceites vegetales como combustible en el motor puede parecer insignificante hoy, pero tales aceites pueden convertirse, con el curso del tiempo, en algo tan importante como el petróleo” [11].

El aceite sin procesar también se puede utilizar en motores diesel, pero es necesario realizar una serie de ajustes en los motores. Al contrario del combustible diesel, el aceite vegetal consiste sobre todo en hidrocarburos saturados, triglicéridos, es decir en ésteres formados por glicerina y ácidos grasos. Los ácidos grasos varían en su longitud de cadena de carbonos y en el número de enlaces dobles. Ácido palmítico (16:0), ácido esteárico (18:0) y ácido oleico (18:1) son los tres ácidos grasos más comunes. En todo caso, los aceites o grasas tienen una alta viscosidad (unas diez veces superior a la de un gasóleo), circunstancia por lo cual presentan grandes problemas en motores sin modificaciones. La transesterificación, es decir, la conversión de un aceite en biodiesel resuelve este problema y permite que este producto pueda ser utilizado sin necesidad de modificar los motores [11].

En la tabla 1.2 se muestran las principales ventajas y desventajas medioambientales, técnicas, económicas y sociales del biodiesel en relación con el diesel.

Como puede apreciarse, en cuanto a los aspectos medioambientales, el biodiesel es una alternativa interesante que permite reducir las emisiones causadas por el uso de los combustibles fósiles. En comparación con el diesel derivado del petróleo, el biodiesel puede reducir en 78% las emisiones de dióxido de carbono, ya que las plantas para su desarrollo necesitan absorber este compuesto. Es decir, el biodiesel, como un producto obtenido a partir de fuentes renovables, permite establecer un circuito cerrado de carbono en el que el dióxido de carbono es absorbido cuando la planta crece y se libera cuando se quema el biodiesel en el motor de combustión [12].

Por otra parte, el biodiesel no contiene azufre, es biodegradable y reduce las emisiones de partículas, monóxido de carbono y compuestos aromáticos policíclicos. La presencia de nitrógeno en la materia prima original no es un problema excesivamente grave, ya que la temperatura de funcionamiento de los motores diesel es relativamente pequeña y, por tanto, se minimiza la formación de óxidos de nitrógeno. En todo caso esta pequeña desventaja queda compensada ampliamente por las otras ventajas expuestas en la citada tabla.

La energía del biodiesel procede del sol a través de la fotosíntesis de la biomasa. Sin embargo, para mantener la ventaja principal de su uso (es decir, una energía amiga del medio ambiente), factores limitantes como el uso extensivo de la tierra, riego, y las prácticas laborales (como la fertilización, control de malezas) deben ser tomados en consideración y ser reducidos a niveles mínimos. La implementación de prácticas agrícolas eficientes es de especial interés para preservar la fertilidad del suelo y reducir el uso de materias valiosas, tales como fertilizantes y agua.

Tabla 1.2 - Ventajas y desventajas del biodiesel con respecto al diesel [11-14]

Medioambientales	Está libre de azufre y aromáticos
	No es tóxico
	Tiene un carácter renovable y es biodegradable. Se degrada cuatro veces más rápido que el diesel
	Reduce las emisiones de partículas, monóxido de carbono, óxidos de azufre, y los hidrocarburos aromáticos policíclicos; sin embargo, las emisiones de nitrógeno son superiores en comparación con el gasóleo
	Es posible fabricarlo a partir de aceite para freír ya usado
	Contribuye a disminuir las emisiones de CO ₂
Técnicas	Tiene un alto número de cetano, lo que mejora la combustión
	Tiene buena lubricidad
	Presenta un punto de ignición más alto que el diesel lo que le confiere mayor seguridad en el manejo y almacenamiento
	Se puede mezclar con el gasóleo en cualquier proporción y la mezcla se mantiene estable. Por otra parte la mezcla de biodiesel con gasóleo aumenta el rendimiento de los motores
	Es un combustible oxigenado lo que facilita la combustión, es decir, contribuye a una combustión limpia
	La densidad es ligeramente más alta que la del combustible diesel. Esta circunstancia, unida a que la viscosidad también es ligeramente superior, plantea problemas de utilización en climas muy fríos
	Problemas de congelación del combustible en invierno, ya que debido al alto punto de congelación (entre 0 y -5 °C), puede empezar a solidificar y formar cristales, que pueden obstruir los conductos y manguitos a través de los cuales fluye el combustible
	Por sus propiedades solventes, puede ablandar y degradar ciertos materiales
	Problemas de almacenamiento por la degradación del combustible en depósito si se deja durante un tiempo prolongado
Económicas	Permite reducir la dependencia del petróleo importado
	Permite el fortalecimiento de la agroindustria
	Induce a un desarrollo regional sostenible
	Generación de créditos de carbono a través de proyectos del mecanismo de desarrollo limpio
	Más caro debido a la menor producción de aceite vegetal
	Ligero descenso en la economía de combustible
Sociales	Genera empleos directos e indirectos en las zonas rurales
	Contribuye a la fijación del hombre en el campo
	Evita el abandono de tierras de cultivo

Para lograr estos fines deben priorizarse cultivos que no generen productos comestibles, y en consecuencia que no entren en conflicto con problemas de alimentación, que puedan llevarse a cabo en regiones áridas o zonas menos favorecidas, que requieran poca mano de obra y cuidado, que presenten alto contenido en aceite y que sean resistentes a plagas y sequías. También es deseable que la parte aérea de la planta (follaje) pueda ser utilizada como abono, lo cual daría a estos cultivos un valor añadido [4].

En la figura 1.5 se muestra un esquema del ciclo de vida del biodiesel. Como puede observarse, el CO₂ emitido a la atmósfera en la combustión del biodiesel es absorbido

por plantas oleaginosas. El prensado de las semillas de estas plantas combinado con procesos de extracción permite obtener el aceite vegetal, es decir, la materia prima necesaria para la fabricación del biodiesel. Este aceite, en ocasiones refinado, reacciona con un alcohol (generalmente metanol) para, finalmente, originar biodiesel a través de un proceso de transesterificación, cerrándose de esta manera el ciclo. La emisión neta de CO₂ a la atmósfera puede ser ligeramente positiva, ligeramente negativa o nula. En este sentido debe tenerse en cuenta el origen del alcohol utilizado (por ejemplo, el etanol puede tener origen agrícola) y que durante el proceso de crecimiento de la planta, parte del CO₂ puede quedar fijado en la tierra de cultivo como carbonato.

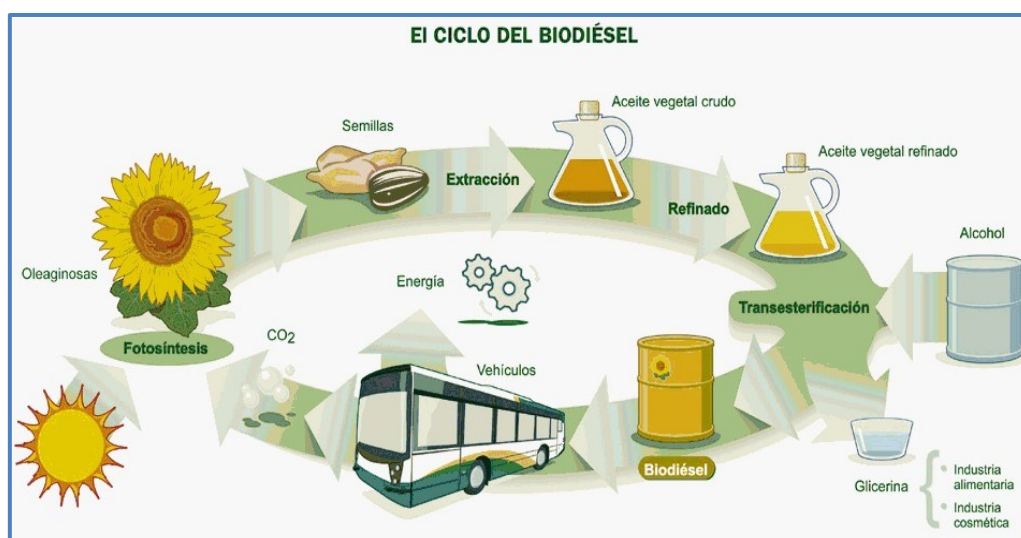


Figura 1.5 - Esquema del ciclo de vida del biodiesel [9]

A efectos comparativos, en la tabla 1.3 se muestran algunas propiedades de algunos aceites (usados en este trabajo) y se comparan con las de un diesel y las de un biodiesel.

Tabla 1.3 - Propiedades de algunos aceites, del diesel y del biodiesel

	Viscosidad cinemática _{40°C} (mm ² /a)	Nº de cetano	Densidad (kg/l)	Residuo carbonoso (% p/p)	Punto de inflamación (°C)
Colza [11, 15]	37,0	37,6	0,91	0,30	246
Ricino [16]	240-300	42,0	0,95-0,97	0,22	229–260
Girasol [11, 15]	33,9	37,1	0,92	0,23	274
Soja[11, 15]	32,6	37,9	0,91	0,27	254
Biodiesel [17]	3,5-5,0	51,0 (mínimo)	0,86-0,90	0,3 (máximo)	120 (mínimo)
Diesel [11, 18]	3,1	50,0	0,86	0,0	80-90

Como se puede observar, las diferencias más notables se producen en la viscosidad. Los valores de la misma en los aceites son muy superiores a los presentados por el biodiesel. Esta es la principal razón, por la cual el aceite no puede ser utilizado directamente en los motores diesel. Otra propiedad digna de mención es el punto de inflamación. Tanto en los aceites como en el biodiesel, dicho punto es mucho mayor que el correspondiente a un combustible diesel. Esta circunstancia confiere al biodiesel una mayor seguridad en su manejo y almacenamiento.

La tabla 1.4 muestra la producción de biodiesel de los países de la Comunidad Europea entre los años de 2002 y 2011, de acuerdo con los datos recogidos en European Biodiesel Board.

Tabla 1.4 - Producción de Biodiesel de los países de la Comunidad Europea [19]

País	Producción de biodiesel, en miles de toneladas									
	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011
Alemania	450	715	1035	1669	2662	2890	2819	2539	2861	4932
Austria	25	32	57	85	123	267	213	310	289	560
Bélgica				1	25	166	277	416	435	710
Bulgaria					4	9	11	25	30	348
Chipre				1	1	1	9	9	6	20
Dinamarca	10	40	70	71	80	85	231 ¹	233	246	250
Eslovaquia			15	78	82	46	146	101	88	156
Eslovenia				8	11	11	9	9	22	113
España		6	13	73	99	168	207	859	925	4410
Estonia				7	1			24	3	135
Finlandia						39	85	220 ²	288	340
Francia	366	357	348	492	743	872	1815	1959	1910	2505
Grecia				3	42	100	107	77	33	802
Hungría						7	105	133	149	158
Irlanda					4	3	24	17 ²	28	76
Italia	210	273	32	396	447	363	595	737	706	2265 ²
Letonia				5	7	9	30	44	43	156
Lituania			5	7	10	26	66	98	85	147
Luxemburgo										
Malta				2	2	1	1	1		5
Países Bajos					18	85	101	323	368	1452
Polonia				100	116	80	275	332	370	864
Portugal				1	91	175	268	250	289	468
Reino Unido	3	9	9	51	192	150	192	137	145	404
Rep. Checa			60	133	107	61	104	164	181	427
Rumania					10	36	65	29	70	277
Suecia	1	1	1,4	1	13	63				277
Total	1065	1433	1645,4	3184	4890	5713	7755	9046	9570	22257

1: De 2008 a 2010 los valores incluyen la producción de Suecia;

2: A partir de este año incluye producción de hidro-diesel

European Biodiesel Board es una organización sin fines de lucro, fundada en enero de 1997, que tiene como objetivo promover el uso de biodiesel en la Unión Europea [19].

Se puede observar, en la referida tabla, que Alemania ha sido el mayor productor. En 2011 España ha aumentado mucho su producción, pasando al 2º lugar, seguida de Francia, Italia y Países Bajos. Los restantes países, incluido Portugal, producen menos de 1.000.000 de toneladas al año.

Como complemento a lo anterior, debe indicarse que existen tres especificaciones estándares para los combustibles diesel y biodiesel: la norma EN 590, la DIN 51606 y la EN 14214. La norma EN 590 describe las propiedades físicas que todos los combustibles diesel deben poseer para que sean comercializados en la Unión Europea, Republica Checa, Islandia, Noruega y Suiza, permitiendo la mezcla de 5% de biodiesel en el diesel. La norma DIN 51606 es la estándar alemana para el biodiesel. La norma EN 14214 (European Committee for Standardization, 2002) es la más reciente norma europea. En Estados Unidos, la normalización emana de la Normas ASTM D-6751/02 [20].

1.3. MÉTODOS DE OBTENCIÓN DE BIODIESEL

La tabla 1.5 muestra los métodos disponibles para transformar los aceites vegetales en carburantes. Realmente, solo en el último caso (transesterificación) se obtiene un verdadero biodiesel. Hay cuatro formas principales de transformación: el uso directo de aceites y mezcla de las mismas con gasóleo mineral, micro-emulsiones, craqueo térmico y transesterificación. Como se ha indicado, el método más comúnmente utilizado para la obtención de biodiesel es a través de la transesterificación de aceites vegetales o grasas animales [21, 22].

Las principales ventajas de los aceites vegetales como combustibles diesel, como ya ha sido referido, es la disponibilidad, ser renovables, tener menor contenido de azufre y contenido de aromáticos y ser biodegradables. Las principales desventajas de aceites vegetales como combustible diesel son una mayor viscosidad, menor volatilidad y la reactividad de las cadenas de hidrocarburos insaturados. Los problemas encontrados en las pruebas de motor a largo plazo, de acuerdo con diversos investigadores, pueden ser: formación de coque en los inyectores, más depósitos de carbón y el engrosamiento y la gelificación del aceite lubricante del motor.

La dilución de los aceites vegetales con solventes disminuye la viscosidad y resuelve algunos problemas de rendimiento del motor como la formación de coque de

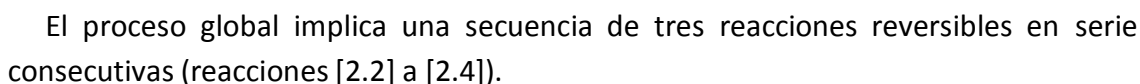
inyección y depósitos de carbón. La viscosidad del aceite se puede reducir mediante la mezcla con etanol puro. Alcoholes de cadena corta, como etanol y metanol, fueran empleados para formar microemulsiones, reduciendo la alta viscosidad de los aceites vegetales.

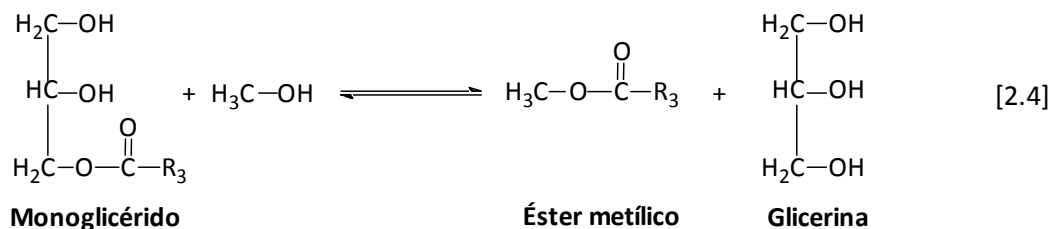
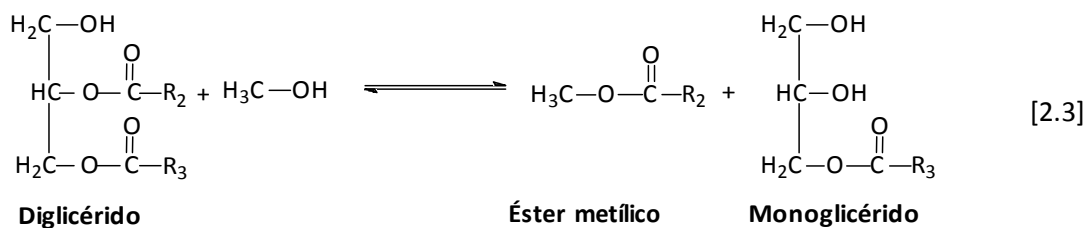
Tabla 1.5 - Diferentes métodos de producción de biodiesel

Métodos	
Uso directo y mezcla con gasóleo	
Definición	Uso directo como combustible diesel o mezcla con gasóleo
Ventajas	Naturaleza líquida-portabilidad Contenido de calor (80% del combustible diesel) Fácilmente disponibles. Renovable
Desventajas	Mayor viscosidad Baja volatilidad Reactividad de las cadenas de hidrocarburos insaturadas
Problemas de utilización en motores	Formación de coque Depósitos de carbono Formación de un anillo de lubricación adherente en el cilindro de los motores Espesantes y gelificantes del aceite lubricante
Microemulsiones	
Definición	Microemulsiones de aceite y alcohol etílico que sustituyen al diesel nº 2 ¹ Microestructuras con dimensiones generalmente en el rango 1-150 nm, formadas de manera espontánea a partir de dos líquidos inmiscibles
Ventajas	Buena pulverización durante la combustión Viscosidades de combustible más bajas
Desventajas	Menor número de cetano Bajo contenido de energía
Problemas de utilización en motores	Combustión incompleta Formación de depósitos de carbón pesados Aumento de la lubricación del aceite
Craqueo térmico (Pirolisis)	
Definición	Conversión de cadenas largas y sustancias saturadas (base de la biomasa) en biodiesel por medio de calor
Ventajas	Químicamente similar a los derivados de petróleo, gasolina y diesel
Desventajas	Uso intensivo de energía durante el craqueo, por lo tanto mayores costes
Transesterificación	
Definición	Reacción de un aceite o grasa con un alcohol en presencia de un catalizador para formar ésteres y glicerina
Ventajas	Renovable Mayor número de cetano Menos emisiones Alta eficiencia de combustión
Desventajas	Eliminación de subproductos (glicerina y aguas residuales)

1: Diesel con una temperatura de ignición entre 254-285 °C y nº de cetano entre 40-55

En la reacción de transesterificación de un aceite o grasa animal, los triglicéridos reaccionan con un alcohol, generalmente metanol o etanol, produciendo ésteres (biodiesel) y glicerina, tal como se muestra en la reacción [2.1]. Para que la reacción transcurra a una velocidad adecuada, es necesaria la presencia de un catalizador en el medio [24].





En el primer paso, de los triglicéridos se obtiene el diglicérido, a continuación, del diglicérido se produce el monoglicérido y en el último paso, de los monoglicéridos se obtiene la glicerina. Como consecuencia de lo anterior, durante el proceso se liberan tres moléculas de ésteres metílicos, es decir, tres moléculas de biodiesel. La relación estequiométrica entre el alcohol y el aceite es 3:1. Sin embargo, dado el carácter reversible de las reacciones, un exceso del alcohol es apropiado para desplazar la reacción hacia la derecha, es decir, hacia el producto deseado [24].

Las variables más relevantes en este tipo de operación son las siguientes [25]:

- Materia prima;
- Temperatura de la reacción;
- Relación molar alcohol:aceite vegetal;
- Tipo y cantidad del catalizador;
- Velocidad de la agitación.

La materia prima y los catalizadores son abordados en los siguientes apartados.

A) Alcoholes en el proceso de transesterificación - Relación molar alcohol:aceite

Entre los alcoholes, el metanol y el etanol son los que se utilizan con más frecuencia. El metanol, por su bajo coste y sus ventajas físico-químicas, ya que puede reaccionar a baja temperatura y con rapidez con los triglicéridos, es el más utilizado. Además, los catalizadores alcalinos se disuelven fácilmente en él [21, 26].

En general, las propiedades físicas y químicas y el rendimiento de los ésteres etílicos son comparables a los de los ésteres metílicos. Ambos tipos de ésteres tienen prácticamente el mismo contenido energético. Las viscosidades de los ésteres etílicos son ligeramente más altas que las de los ésteres metílicos. La realización de pruebas

con motores han demostrado que los ésteres metílicos aportan una potencia ligeramente superior a los ésteres etílicos [14].

Cabe señalar que los ésteres de ácidos grasos obtenidos a partir de alcoholes ramificados tienen un mayor número de cetano que los ésteres de metilo, sin embargo, los precios más altos de los alcoholes ramificados y las modificaciones en el proceso que implicaría su uso, desaconsejan la utilización de estos alcoholes ramificados para la producción de biocombustible [27].

La relación molar alcohol:aceite es una de las variables más importantes que afectan el rendimiento de la reacción. Según su estequiometría, la reacción de transesterificación requiere 3 moles de un alcohol y 1 mol de triglicéridos para dar 3 moles de éster monoalquílico de ácido graso y 1 mol de glicerina. Sin embargo, considerando que la reacción de transesterificación es un equilibrio químico, se puede conseguir un desplazamiento del mismo a la derecha utilizando relaciones metanol:aceite superiores a la estequiométrica. Cuando se utiliza un 100% de exceso de alcohol, la reacción transcurre a una alta velocidad llegando también a altos rendimientos de ésteres metílicos. Existe otro aspecto que es necesario considerar a la hora de fijar la cantidad de alcohol a utilizar, el alcohol no se solubiliza en los triglicéridos en proporciones molares mayores de 3:1, lo que provoca, al principio de la reacción, la existencia de tres fases, en el caso de la utilización de un catalizador sólido.

La existencia de tres fases en el momento inicial de la reacción dificulta el contacto entre ambos reactivos y el catalizador. En cambio, el exceso de alcohol favorece la obtención de biodiesel. Por estos motivos, la concentración inicial de alcohol debe fijarse manteniéndose una situación de compromiso entre la velocidad de difusión por la formación de dos fases de fluido y el desplazamiento de la reacción hacia la formación de biodiesel [28].

La relación molar alcohol:aceite no afecta el índice de acidez, de saponificación y de yodo de los ésteres alquílicos. Pero valores elevados de la relación molar alcohol:aceite pueden interferir en la separación de la glicerina debido a un aumento en la solubilidad. Cuando la glicerina permanece en la solución, favorece el desplazamiento del equilibrio hacia la izquierda, disminuyendo la conversión de los ésteres.

La relación molar alcohol:aceite es asociada al tipo de catalizador empleado. Catálisis ácidas requieren cantidades de alcohol mayores de que catálisis básicas, para alcanzar la misma porcentaje de conversión, en el mismo tiempo de reacción [25, 29].

B) Temperatura de la reacción

La reacción de transesterificación es llevada a cabo en torno al punto de ebullición del alcohol, puesto que, al aumentar la temperatura del medio de reacción, se produce un aumento de la solubilidad del metanol en el aceite, originando una mayor velocidad de reacción. También se ha de tener en cuenta que dicho aumento de la temperatura se traducirá en mayores tasas de saponificación o cualquier otra reacción secundaria [27].

La temperatura influye claramente en la reacción de transesterificación y en el rendimiento del producto biodiesel. Una temperatura elevada puede disminuir la viscosidad del aceite, dando lugar a un aumento de la velocidad de reacción y a una disminución del tiempo de reacción. Sin embargo algunos autores mostraron que cuando la temperatura de reacción aumenta por encima del nivel óptimo, la conversión en biodiesel disminuye porque elevadas temperaturas de reacción aceleran la reacción de saponificación de los triglicéridos. La temperatura de reacción debe ser menor que el punto de ebullición del alcohol para asegurar que este no se pierde por vaporización [21, 30].

C) Velocidad de la agitación

Al inicio de la reacción, los triglicéridos y el metanol forman dos fases inmiscibles. Dado que la concentración de triglicéridos en metanol es baja, el rendimiento inicial de la reacción es bajo. Por lo tanto, en los momentos iniciales, la reacción es controlada por el mecanismo de transferencia de materia. La agitación es necesaria para aumentar el grado de mezcla de las dos fases y aumentar la velocidad de la transesterificación [27, 31].

A medida que los triglicéridos se convierten en ésteres de ácidos grasos, disminuye la viscosidad de la mezcla de reacción, produciéndose un aumento en la velocidad de la misma, y según avanza la reacción y más ésteres alquílicos se producen, se forma una única fase, los efectos de la mezcla van disminuyendo, el régimen de la reacción cambia a control cinético y la velocidad de reacción estará controlada principalmente por la temperatura. Por tanto, incrementando el grado de mezcla y la temperatura se obtendrán altas velocidades de reacción [27].

D) Ácidos grasos libres

Los ácidos grasos libres (AGL) son los ácidos monocarboxílicos saturados o insaturados que están presentes en las grasas o aceites pero no están conectados a la estructura de la glicerina. Mayor cantidad de ácidos grasos libres conduce a mayor índice de acidez. Los aceites vegetales deben contener ácidos grasos libres dentro de límites deseados para la transesterificación alcalina, caso contrario la reacción puede no

ocurrir o el rendimiento será muy inferior y además el producto formado será jabón en lugar de ésteres. Se puede emplear un catalizador ácido para reducir el contenido de ácidos grasos libres a un nivel suficientemente seguro para la transesterificación alcalina. Durante la catálisis ácida, los ácidos grasos libres reaccionan con el alcohol para producir ésteres pero, al mismo tiempo, también se produce agua, lo que inhibe la reacción de transesterificación.

El proceso de transesterificación puede ser llevado a cabo en una sola etapa para los aceites con porcentajes de ácidos grasos libres inferiores al 3% y puede ser un proceso en dos etapas para los aceites con contenido en ácidos grasos libres más elevado. En un proceso en dos etapas, la esterificación de ácidos puede ser seguida por una transesterificación alcalina [30].

E) Transferencia de materia (sistema monofásico o bifásico)

Como se ha indicado, para que la reacción de transesterificación alcance su rendimiento máximo es necesario utilizar exceso de alcohol. En los actuales procesos industriales de obtención de biodiesel se suele utilizar una relación molar metanol:aceite de 6:1, esto conlleva a que al inicio de la reacción el sistema esté constituido por un medio bifásico, ya que el alcohol no se solubiliza en los triglicéridos en proporciones molares mayores de 3:1. No obstante, el alcohol sí es soluble en los productos de reacción y, a su vez, los ésteres metílicos son solubles en los triglicéridos; por lo que con el avance de la reacción desaparece la interfase dando lugar a un sistema monofásico, siempre y cuando se utilicen catalizadores homogéneos. Sin embargo, a medida que progresa la reacción, aumenta la concentración de glicerina, siendo esta sustancia insoluble tanto en los ésteres como en los triglicéridos. Así pues, a medida que la reacción va llegando a su término, vuelven a formarse dos fases.

El cambio en el número de fases del sistema provoca que, inicialmente, la velocidad de reacción pueda estar controlada por la difusión de los reactivos entre las dos fases y tener, por ello, un valor bajo. Mientras al final, la formación de las dos fases es un fenómeno doblemente positivo dado que mejora el desplazamiento de la reacción hacia la formación de biodiesel y facilita la separación de los productos de reacción. Por este motivo, la concentración inicial de alcohol no debe ser muy alta, debiéndose llegar a una situación de compromiso entre la necesidad de una alta velocidad, y, paralelamente, una alta conversión de triglicéridos, y la necesidad de separar el producto final [32].

F) Contenido en agua

El contenido en agua es un factor importante en el transesterificación catalítica convencional de aceites vegetales. En la transesterificación convencional de grasas y

aceites vegetales, para la producción de biodiesel, la presencia de ácidos grasos libres y agua produce efectos negativos como son la formación de jabón, el consumo de catalizador y la reducción de la eficacia del catalizador [23].

1.4. MATERIA PRIMA

Para producir biodiesel existen varias materias primas que contienen los triglicéridos que se necesitan para obtener los ésteres alquílicos. Las principales materias primas usadas/estudiadas en la producción de biodiesel son:

- Aceites vegetales convencionales: colza, girasol, soja, palma y coco;
- Aceites vegetales alternativos: brassica carinata, cynara cardúculus, camelina sativa, crambe abyssinica, jatropha curcas, pogonius y ricino;
- Aceites de semillas modificadas genéticamente: girasol alto oleico;
- Grasas animales;
- Aceites de fritura usados;
- Microalgas [21, 33].

El presente trabajo de investigación fue realizado utilizando principalmente aceite de colza y de ricino. También, a efectos comparativos, se utilizó aceite de girasol y de soja.

La tabla 1.6 muestra varios productos agrícolas que pueden ser usados para producir biodiesel, su contenido en aceite, así como el rendimiento de biodiesel por hectárea.

Tabla 1.6 - Biodiesel obtenido según cultivo [33]

Cultivo	Semilla, kg/ha	Aceite			Biodiesel ¹
		%	Kg/Ha	Litros/Ha	Litros/Ha
Algas –mat.seca	9849	70	6894	7660	7354
Palma	25000	20	5000	5950	5712
Jatropha	3500	40	1400	1505	1445
Ricino	2500	50	1250	1344	1290
Mani	2000	50	995	1070	1027
Colza	2000	44	880	946	908
Girasol	1960	40	784	843	809
Tung	3000	20	600	645	619
Soja	2700	18	486	523	502
Cártamo	1200	40	480	516	495
Algodón	930	16	149	160	154

1: Considerando un factor de conversión de 0,96

Se puede observar que el rendimiento en biodiesel depende del contenido en aceite. El cultivo con mayor contenido en aceite es el cultivo de algas. De las materias primas usadas en este trabajo, el ricino es la que presenta mayor contenido en aceite.

En la tabla 1.7 se muestra la composición en ácidos grasos de los aceites empleados en este trabajo. Puede observarse que, para los aceites de colza, girasol y soja, los ácidos más representativos son los ácidos oleico y linoleico. También existen cantidades apreciables de ácido linolénico y palmítico, y cantidades menores de otros ácidos como el esteárico o erúcico. Para el aceite de ricino el ácido ricinoleico es el más representativo.

Tabla 1.7 - Composición en ácidos grasos de aceites vegetales [29]

Ácidos grasos		% (m/m)			
Ácido	X:Y ¹	Colza	Ricino	Girasol	Soja
Ácido palmítico	16:0	3,5	1,1	6,4	13,9
Ácido palmitoleico	16:1	0,0	0,0	0,1	0,3
Ácido esteárico	18:0	0,9	3,1	2,9	2,1
Ácido oleico	18:1	64,1	4,9	17,5	23,2
Ácido linoleico	18:2	22,3	1,3	72,9	56,2
Ácido linolénico	18:3	8,2	0,0	0,0	4,3
Ácido ricinoleico	² 12-OH-18:1	0,0	89,6	0,0	0,0

1: X representa el número de átomos de carbono. Y representa el número de dobles enlaces

2: El ácido ricinoleico tiene un grupo hidroxilo en el carbono 12

La calidad del biodiesel depende de la composición de los ácidos grasos de la materia prima. No obstante, la capacidad de cualquier material combustible, como el biodiesel, puede ser influenciada por contaminantes procedentes de fuentes de producción o de otro tipo. En todo caso, la naturaleza de los componentes de los combustibles, en última instancia, determina las propiedades del combustible. Algunas de las propiedades, incluidas en las especificaciones de las normas, pueden estar relacionadas con la estructura de los ésteres grasos que comprende el biodiesel. Sin embargo, como el biodiesel consiste en ésteres de ácidos grasos, no sólo la estructura de los ácidos grasos, sino también la fracción éster derivada del alcohol puede influir sobre las propiedades del combustible de biodiesel. Las propiedades combustibles de un biodiesel, que están relacionadas con la estructura de sus componentes son el número de cetano, la calidad de ignición, el calor de la combustión, el flujo en frío, la estabilidad a la oxidación, la viscosidad y la lubricidad [5, 34].

La mejora de estas propiedades conjuntamente, es decir, al mismo tiempo, puede ser difícil debido a que la solución de un problema pueda agravar otro problema. Por ejemplo, se ha demostrado que el número de cetano, un parámetro relacionado con la calidad de ignición de un combustible diesel, disminuye con la disminución de la longitud de la cadena, con el aumento de las ramificaciones, y con el aumento de la insaturación de la cadena de los ácidos grasos. En general, cuanto mayor sea el número de cetano, mejor es la calidad de ignición. Sin embargo, los ésteres saturados, que tienen un número de cetano alto y por lo tanto ventajoso, poseen propiedades de flujo en frío pobres, es decir, congelan a temperaturas relativamente altas. Por el contrario, los ésteres de ácidos grasos insaturados, especialmente poli-insaturados, presentan menores puntos de fusión, deseables para mejorar las propiedades a baja temperatura, pero también tienen bajos números de cetano y estabilidad oxidativa reducida, que es indeseable en un combustible diesel [35].

El principal obstáculo de la adopción, a gran escala, del biodiesel a partir de aceites vegetales es la producción de cantidades suficientes de semillas oleaginosas sin afectar significativamente el suministro de alimentos y los costos.

Compete señalar que actualmente existe alguna controversia social sobre los biocombustibles producidos a partir de cultivos que tradicionalmente han sido utilizados para la alimentación. Sin embargo, la FAO (Food and Agriculture Organization) ha calculado que 41,88 millones de km² de tierras están disponibles para la agricultura, aunque sólo 15,06 millones de km² están en uso y sólo 0,11 millones de km² se utilizan para la producción de biocombustibles hoy en día, que no es más que un 1% de esa área. La FAO estima que en 2030 se utilizarán para la producción de biocombustibles 0,325 millones de km², lo que representa un 2% de la superficie agrícola total. Para evitar el uso de cultivos comestibles para producir combustible, y el supuesto incremento posterior de precios de los alimentos, los cultivos no comestibles desarrollados en tierras marginales, podrían proporcionar una sostenible opción como materia prima para síntesis de biodiesel [5].

Una de las preocupaciones principales en el uso del biodiesel es la viabilidad económica de su producción. Los costes de fabricación y los precios de las materias primas en bruto son los principales criterios económicos a tener en cuenta en su producción. Los costes de fabricación incluyen los costos directos para la extracción del aceite, reactivos, suministros de operaciones y mano de obra, así como los costes indirectos relacionados con los seguros y almacenamiento. Para un análisis completo, los costes de capital fijo en la construcción de plantas de procesamiento, las instalaciones auxiliares y la distribución también tienen que tenerse en consideración. Una producción de biodiesel de bajo coste también se puede lograr por la optimización

del proceso para maximizar el rendimiento en ésteres, logrando así un proceso químico de bajo costo [4].

En consonancia con lo indicado anteriormente, más del 95% del biodiesel se fabrica a partir de aceite comestible. Se cree que la producción a gran escala de biodiesel a partir de aceites comestibles puede acarrear un desequilibrio global entre la oferta de los alimentos y la demanda del mercado. Recientemente, se ha empezado a debatir sobre el impacto negativo de la producción de biodiesel a partir de aceites comestible en el planeta. Para superar este problema, se sugiere producir biodiesel mediante el uso de recursos alternativos o verdes, como aceites no comestibles [36, 37].

1.4.1. El aceite de colza

La colza o canola (*Brassica napus* L.) es una de las mayores fuentes mundiales de aceite vegetal comestible. Crece idealmente en climas que vayan desde templados a ligeramente fríos y húmedos (mínimas de 0 °C y máximas de 40 °C). A diferencia de la soja, el maní y la mayoría de las otras semillas oleaginosas, la colza proviene de varias especies pertenecientes a la familia de la mostaza (crucíferas o Brassicaceae). Los principales productores son la Unión Europea, Canadá, Estados Unidos, Australia, China y la India. La producción mundial está creciendo rápidamente, actualmente alcanza un valor de 48,97 millones de toneladas de semilla al año. Colza se utiliza a menudo como un término general para describir las diferentes especies que están muy cerca en apariencia, pero a veces muy diferentes en su composición química u origen botánico. En la figura 1.6 se muestra un ejemplo del cultivo y de las semillas.

La colza contiene cuatro componentes principales: aceite, agua, proteínas y fibra. Algunos de los componentes de menor importancia son los ácidos grasos libres, fosfátidos, enzimas (particularmente myrosinase) y glucosinolatos. El contenido de ácido erúico es importante para la calidad del aceite y para el uso industrial, mientras que el contenido en glucosinolatos es importante para la calidad de los productos de alimentación.

En el proceso de extracción del aceite de colza y sus derivados, las semillas pasan por una serie de operaciones unitarias. El conocimiento de las propiedades físicas y la dependencia de estas con el tipo de cultivo de colza es esencial para facilitar y mejorar el diseño de los equipos para la recolección, procesamiento y almacenamiento de las semillas. Varios tipos de limpieza, clasificación, separación y equipos de extracción del aceite son diseñados sobre la base de las propiedades físicas de las semillas [38].

En las zonas donde la colza es un cultivo importante, es posible utilizar el aceite de colza como un combustible de emergencia en los motores diesel. Desde el punto de

vista tecnológico, las propiedades como combustible del aceite de colza parecen satisfacer los requisitos fundamentales del motor diesel. Por lo tanto, el uso de aceite de colza mezclado con diesel, como sustituto del diesel convencional en motores diesel, es razonable aunque hay diferencias como las características de combustibilidad, que requieren atención [39].

El aceite de colza se encuentra compuesto pelos siguientes ácidos grasos: ácidos oleico (52-67%), ácido linoleico (16-25%), ácido linolénico (6-14%), ácido palmítico (3,3-6%), ácido esteárico (1,1-2,5%). Puede también contener ácido erúxico y glucosinatos, que son medianamente tóxicos en dosis altas [40].

En Europa la colza es la materia prima fundamental para la producción de biodiesel, ya que es la oleaginosa existente más económica [41].



Figura 1.6 - Campo de Colza y semilla de colza [42, 43]

1.4.2. El aceite de ricino

El *Ricinus communis* L., (también llamado castor bean, castor oil plant, ricin, higuerilla, mamoneira, palma Christi) es miembro de la familia tropical spurge (Euphorbiaceae) y hoy en día puede encontrarse silvestre y cultivado en todos los países del mundo de clima templado. El ricino (figura 1.7) originalmente es un árbol o un arbusto que puede crecer por encima de 10 m de altura al llegar a una edad de 4 años. Actualmente se cultivan variedades que crecen a una velocidad de 60-120 cm/año. El ricino crece en los trópicos húmedos, en las zonas subtropicales secas (la precipitación óptima es de 750-1000 mm, y las temperaturas óptimas de 15-38 °C), por lo que también puede ser cultivado en el sur de Europa [16]. Es ideal para el cultivo en tierras marginales, lo que constituye sin duda una ventaja económica y ambiental adicional.

Las semillas de ricino tienen forma ovalada y un tamaño de aproximadamente un centímetro. Estas semillas son tóxicas para los seres humanos y animales, ya que contienen ricina, ricinina y algunos alérgenos que son tóxicos. Esto es positivo ya que así su uso como recurso energético no compite con la producción de alimentos [44]. La torta de ricino puede ser utilizada para restaurar tierras agotadas; además, contiene productos que pueden ser usados para el control de nematodos del suelo (gusanos parásitos), debido a la alta toxicidad que le confiere la ricina [45].



Figura 1.7 - Planta y semilla de ricino [46]

Aunque el aceite de ricino no es comestible, es más versátil que otros aceites vegetales, ya que es ampliamente usado como material de partida por muchas industrias químicas por ser único en su estructura. Es materia prima para pinturas, recubrimientos, tintas, lubricantes y gran variedad de otros productos [44].

Actualmente el rendimiento medio de las semillas de aceite de ricino en el mundo está sobre $1,1 \text{ t}\cdot\text{ha}^{-1}$, y bajo condiciones muy favorables, $4\text{-}5 \text{ t}\cdot\text{ha}^{-1}$. Las semillas de ricino normalmente contienen un 40-55% de aceite, un porcentaje superior comparado con otras plantas oleaginosas. Con una media de 47% de aceite y una media estimada de rendimiento en la extracción del aceite del 90%, el rendimiento promedio mundial es de unos $460 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}$ de aceite de ricino, siendo posible obtener un máximo de $2000 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}$. Por lo tanto, el ricino es una de las plantas con mayor potencial de rendimiento de aceite [16]. La producción total mundial de semillas se estima sobre un millón de toneladas y el aceite extraído sobre 500.000 toneladas [44].

En general, el aceite de ricino está compuesto por triglicéridos de varios ácidos grasos, aproximadamente el 80-90% de ácido ricinoleico, 3-6% de ácido linoleico, 2-4% de ácido oleico y el 1-5% de ácidos grasos saturados [16]. La química del aceite de ricino se centra en el alto contenido en ácido ricinoleico, el cual posee 18 átomos de carbono y presenta la particularidad de ser uno de los pocos ácidos grasos naturales

cuya estructura química posee tres grupos funcionales altamente reactivos: el grupo carboxilo en el carbono 1, el doble enlace o insaturación en el carbono 9 y el grupo hidroxilo en el carbono 12. Los grupos funcionales presentes en el ácido ricinoleico hacen posible su gran aplicación industrial [47].

Comparado con otros aceites, el aceite de ricino tiene una gran proporción de ácidos grasos con una única insaturación, el ácido ricinoleico [16]. La viscosidad y densidad extraordinariamente alta del aceite de ricino se atribuye a la presencia de este grupo hidroxilo [48]. Otra característica opuesta a otros aceites es su indigestibilidad, solubilidad en alcohol, alta higroscopicidad y la baja acidez [16]. La solubilidad del ricino en el alcohol es una propiedad muy positiva en la reacción de transesterificación, pues supondrá superar los inconvenientes de la transferencia de materia en los momentos iniciales de la reacción, que ralentiza el proceso cuando se emplean otros aceites. Gracias a ello, el biodiesel obtenido del aceite de ricino, podría tener un menor coste comparado con los obtenidos de otros aceites, ya que debido a su solubilidad en el alcohol la transesterificación podría efectuarse sin calefacción [47].

La alta viscosidad del aceite reduce la atomización del combustible y aumenta la penetración combustible en aerosol, lo cual se considera en parte responsable de los depósitos que se forman sobre el motor y del espesamiento del aceite. Sin embargo, estos efectos pueden ser eliminados a través de la transesterificación del aceite para formar ésteres. Este proceso disminuye la viscosidad, pero mantiene el número de cetano [47]. El biodiesel de aceite de ricino tiene mayor número de cetano que el procedente de otros aceites, lo que confiere una mejor calidad de ignición, además tiene más oxígeno, lo que hace que su combustión sea más completa [18]. También presenta mayor punto de inflamación que el diesel mineral, lo que garantiza mayor seguridad en el manejo y almacenamiento del biodiesel [47].

1.5. TRANSESTERIFICACIÓN CATALÍTICA

La alcoholólisis (reacción de transesterificación) requiere la presencia de un catalizador adecuado para que pueda transcurrir a una velocidad adecuada. Los catalizadores más habitualmente utilizados son los siguientes:

- **Homogéneos Básicos** (NaOH, KOH, NaCH_3O). Son los más comunes pues proporcionan mejores rendimientos y el biodiesel presenta mejor calidad final. Sin embargo son más difíciles de recuperar o separar y provocan la aparición de jabón. También presentan el problema de su incompatibilidad con la presencia de ácidos libres. Una excesiva acidez libre da lugar a la

inactivación del catalizador básico debido a la reacción de éstos con los ácidos libres.

- **Homogéneos Ácidos** (ácido sulfúrico, sulfónico). Estos catalizadores proporcionan altos rendimientos, pero la reacción es más lenta y requieren temperaturas superiores, pero son eficientes en aceites que posean índices de acidez superiores al 1%.

- **Heterogéneos**. Con la utilización de estos catalizadores, se pretende reducir los problemas relacionados con la separación del catalizador y con la formación de jabón. Está siendo estudiada la utilización de algunos catalizadores heterogéneos sólidos, principalmente: ZrO_2 , ZnO , CaO , $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$, $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$, KNO_3/KI , zeolitas, etc.

- **Catálisis Enzimática (lipasas)**. Los biocatalizadores están empezando a ser estudiados como alternativas a la catálisis homogénea y heterogénea. Potencialmente pueden ser buenos catalizadores y muy selectivos, pero presentan el problema de su separación y reutilización. Además, estos catalizadores son muy caros.

La selección del catalizador depende de la cantidad de ácidos grasos libres presentes en el aceite. La reacción catalizada por una base presenta una mejor conversión en un corto tiempo para aceites con menores cantidades de AGL, mientras que para aceites con una mayor cantidad de AGL la esterificación catalizada por ácido, seguida de transesterificación, es más adecuada. La transesterificación catalizada por álcalis es mucho más rápida que la transesterificación catalizada por ácido y es el método más utilizado, con fines comerciales. Además, los catalizadores alcalinos son menos corrosivos que los compuestos ácidos, por lo que los procesos industriales, por general, prefieren los catalizadores básicos, tales como alcóxidos de metales alcalinos e hidróxidos, así como carbonatos de sodio o de potasio [49].

1.5.1. Catálisis homogénea alcalina

Dentro de los catalizadores de carácter básico están los hidróxidos de sodio y potasio, los carbonatos y los correspondientes alcóxidos de sodio y potasio, como metóxido, epóxido, protóxido y bióxido. Cuando el NaOH , KOH , K_2CO_3 u otros catalizadores similares, se mezclan con alcohol, se forma el catalizador real, es decir, el grupo alcóxido.

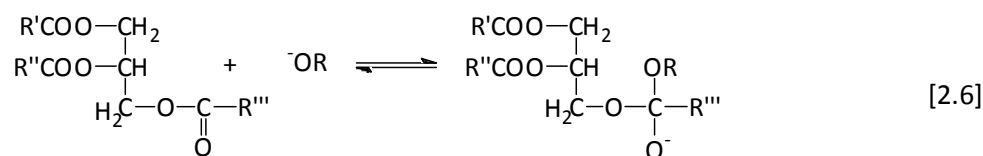
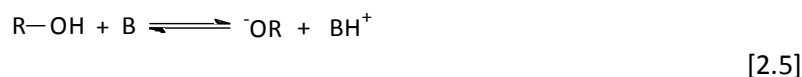
En la industria se utilizan los catalizadores homogéneos básicos, como hidróxido de potasio o de sodio y alcóxidos también de potasio o sodio. Estos catalizadores logran

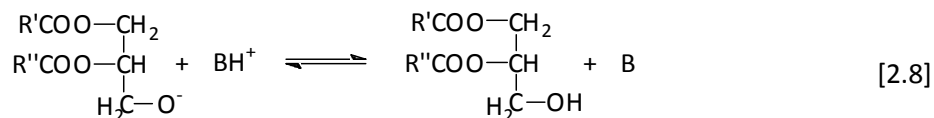
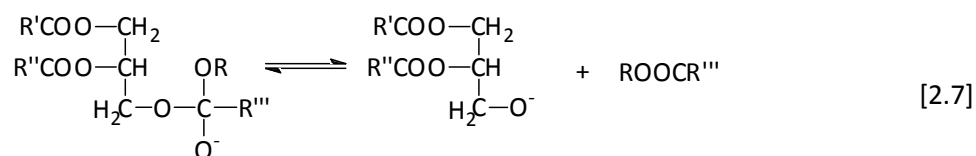
que la reacción se produzca en poco tiempo y en condiciones de temperatura y presión moderadas. Sin embargo, la separación de estos catalizadores de los productos de reacción es técnicamente difícil y, tanto en la separación como en la limpieza de los catalizadores, se generan grandes cantidades de aguas residuales alcalinas que necesitan ser tratadas [50].

Además de todos los problemas relacionados con la limpieza de los productos de reacción, la materia prima, que se vaya a emplear para obtener el biodiesel, debe ser purificada para que no contenga ácidos libres y el alcohol que se utilice debe ser anhidro (contenido en agua < 0,3 %). Esto se debe a que el catalizador básico neutraliza los ácidos grasos libres, pudiendo provocar la formación de jabones, que pueden promover la constitución de emulsiones estables. Estas emulsiones impiden la separación del biodiesel y la glicerina, dando lugar a pérdida de producto y problemas que afectan la separación y purificación de los ésteres [25]. Además, la utilización de catalizadores básicos homogéneos puede producir la saponificación de triglicéridos de la materia prima [51].

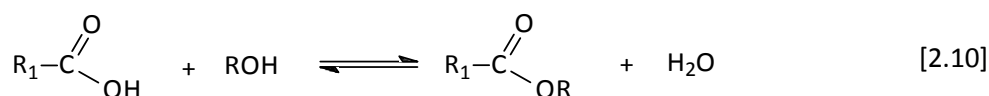
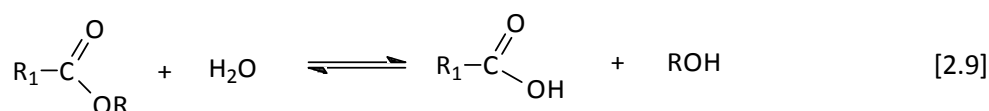
Otra desventaja de estos catalizadores es que la glicerina contendrá sales de la neutralización del catalizador, aumentando el coste de la purificación de este producto secundario. Además, tanto la formación de jabones como las reacciones de transesterificación consumen catalizador, encareciendo el proceso [52].

El mecanismo de la reacción de transesterificación de aceites vegetales con catalizadores básicos se muestra en las reacciones [2.5] a [2.8]. El primer paso, reacción [2.5], es la reacción entre la base y el alcohol, produciendo un alcóxido y la base protonada. El ataque nucleofílico del alcóxido al grupo carbonilo del triglicérido genera un intermediario tetraédrico (reacción [2.6]), a partir del cual se forma el éster alquílico y el anión del diglicérido correspondiente (reacción [2.7]). El último desprotona el catalizador, regenerando la especie activa (reacción [2.8]), la cual ahora es apta de reaccionar con una segunda molécula del alcohol, a partir de otro ciclo catalítico. Diglicéridos y monoglicéridos son convertidos por el mismo mecanismo a una mezcla de ésteres de alquilo y glicerina [53].





Alcóxidos de metales alcalinos (como CH_3ONa para la metanólisis) son los catalizadores más activos, ya que proporcionan rendimientos muy elevados (> 98%) en tiempos de reacción cortos (30 min), incluso si se aplican en bajas concentraciones molares (0,5%). Estos catalizadores requieren la ausencia de agua. Los hidróxidos de metales alcalinos (KOH y NaOH) son más baratos que los alcóxidos metálicos, pero menos activos. No obstante, son una buena alternativa ya que pueden proporcionar conversiones altas aumentando la concentración de catalizador al 1 o 2%. Sin embargo, incluso si se utiliza una mezcla de aceite:alcohol libre de agua, siempre se produce algo de agua en el sistema por la reacción del hidróxido con el alcohol. La presencia de agua da lugar a la hidrólisis de algunos de los ésteres producidos, con la consiguiente formación de jabón (reacciones [2.9] y [2.10]). Esta reacción de saponificación indeseable reduce el rendimiento de éster y aumenta considerablemente la dificultad de la recuperación de la glicerina, debido a la formación de emulsiones [53].



1.5.2. Catálisis homogénea ácida

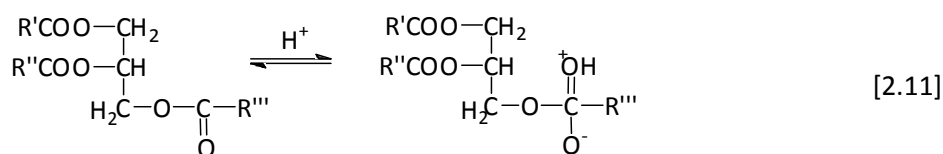
Entre los catalizadores homogéneos ácidos más utilizados figuran los ácidos sulfúrico y sulfónico, aunque también se han llevado a cabo estudios con el ácido clorhídrico, trifluoruro de boro y ácido fosfórico [53]. Estos catalizadores, y, en general los catalizadores ácidos, proporcionan altos rendimientos en la obtención de ésteres alquílicos, sin embargo, la reacción es más lenta que con los catalizadores básicos, requiriendo temperaturas superiores a los 100 °C y más de tres horas para alcanzar la

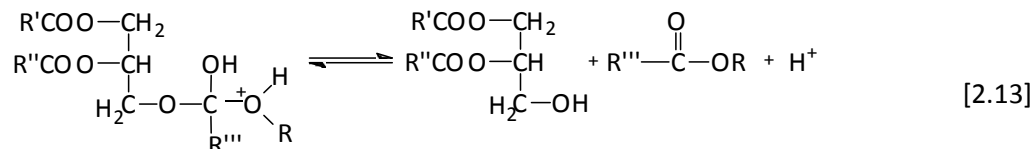
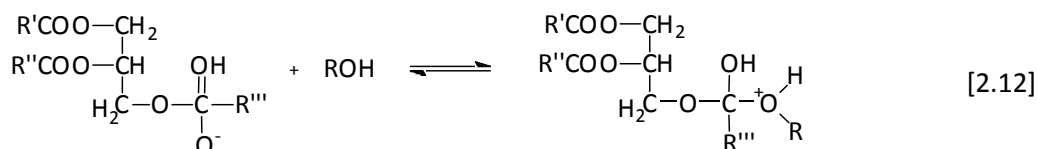
conversión total de los triglicéridos (> 99%). Además, presentan la desventaja técnica adicional de su alta corrosividad. No obstante, también presentan algunas ventajas, entre las que se pueden citar:

- Son muy adecuados para el procesamiento de materias primas que contienen altos niveles de ácidos grasos libres, tales como las grasas animales y los aceites usados;
- Los catalizadores ácidos simultáneamente pueden llevar a cabo las reacciones de esterificación (transformación de los ácidos grasos libres) y transesterificación;
- La reacción se lleva a cabo en fase homogénea;
- En medio ácido, el agua no es perjudicial para el rendimiento de la reacción, evitando-se la formación de jabones [54].

Los catalizadores ácidos, son insensibles a la presencia de ácidos grasos libres en la materia prima, ya que pueden catalizar la esterificación y transesterificación, al mismo tiempo. La catálisis ácida es más eficiente cuando la cantidad de ácidos grasos libres en el aceite es superior al 1%. En estas circunstancias la catálisis ácida puede ser llevada a cabo en un solo paso, siendo más económica que el proceso de catálisis básica, ya que este requiere un paso adicional para convertir los ácidos grasos libres a ésteres metílicos [55].

El mecanismo de la reacción catalizada por ácido se muestra en las reacciones [2.11] a [2.13], se puede observar que la protonación, reacción [2.11] del grupo carbonilo es el paso clave en la interacción catalizador-reactivo. El carbocatión formado sufre un ataque nucleófilico del alcohol originando un intermediario tetraédrico, reacción [2.12], a partir del cual se forma el éster alquílico, el diglicérido correspondiente y se regenera la especie activa (reacción [2.13]). Diglicéridos y monoglicéridos son convertidos por el mismo mecanismo a una mezcla de ésteres de alquilo y glicerina [29].





1.5.3. Catálisis heterogénea

La utilización de un catalizador heterogéneo adecuado puede paliar las desventajas económicas y ambientales de un proceso homogéneo, simplificando los procesos de la producción y de la purificación. El uso de catalizadores heterogéneos presenta las siguientes ventajas:

- El catalizador puede ser reutilizado ya que no se consume en el proceso de producción, mientras que en el caso de catálisis homogénea, dados los problemas de separación, es necesario catalizador fresco para cada producción;
- El catalizador heterogéneo se separa rápidamente de la mezcla de reacción por filtración, por lo que se facilita la purificación del biodiesel y la glicerina, y se evita el consumo de grandes volúmenes de agua;
- Como consecuencia de lo anterior, al no tener que procesar agua de lavado, se elude el lanzamiento de efluentes al medio ambiente y también se simplifica el equipo necesario para llevar a cabo el proceso [56-59].

Los catalizadores heterogéneos, igual que los homogéneos pueden tener carácter básico o ácido. La ventaja de utilizar los catalizadores heterogéneos ácidos radica en que son capaces de esterificar los ácidos grasos de un aceite con un gran rendimiento y, además, son indiferentes a la presencia de ácidos grasos libres. En este sentido, se han estudiado muchos catalizadores heterogéneos ácidos como, por ejemplo, óxidos de metal sulfatado, carbón amorfo sulfonatado y resinas ácidas de intercambio iónico. Sin embargo, los catalizadores ácidos exhiben actividades catalíticas débiles, ya que necesitan tiempos de reacción muy elevados y, además, requieren generalmente altas temperaturas de reacción [57].

Por otra parte, los catalizadores básicos exhiben altas actividades catalíticas y tienen las ventajas de ser anticorrosivos, ambientalmente benignos y presentar menos problemas de eliminación. Además, son más fácilmente separados de los productos líquidos y se pueden modificar para dar mayor actividad, selectividad y vida al catalizador [58].

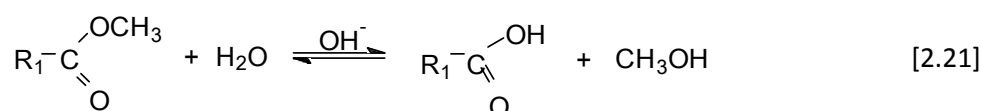
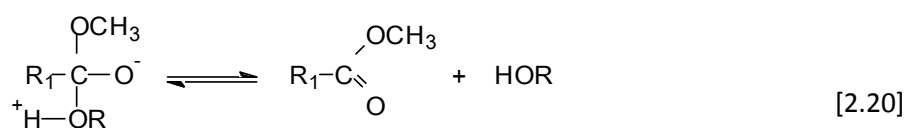
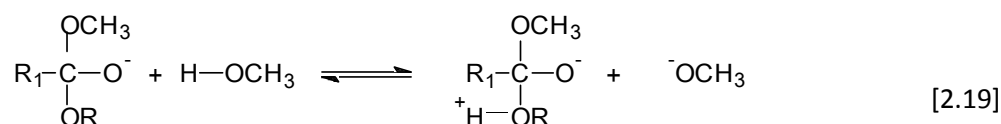
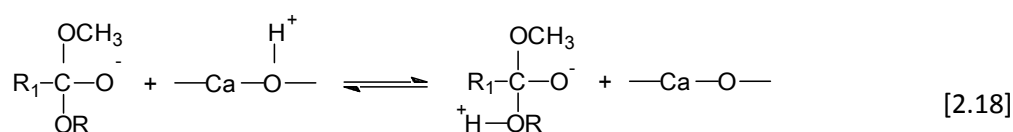
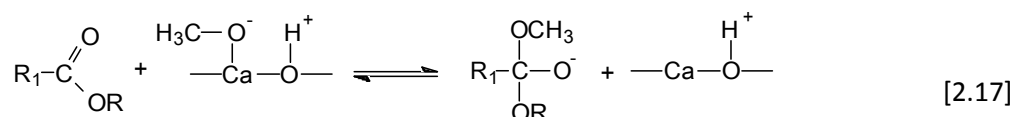
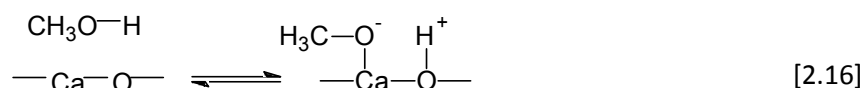
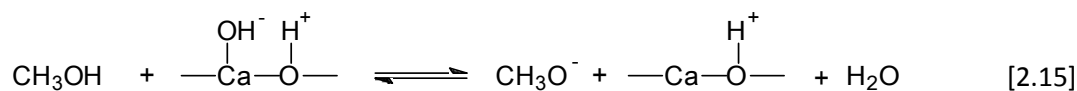
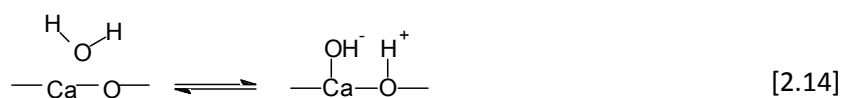
Se han desarrollado un gran número de catalizadores heterogéneos básicos, por ejemplo los óxidos de metales alcalinos y alcalino-térreos, zeolitas, hidrocalcitas, resina de intercambio de aniones, guanidinas soportadas, etc.

Entre los óxidos alcalinos y alcalino-térreos, el CaO es uno de los sólidos que han exhibido una actividad de transesterificación más alta. Como cualquier otro catalizador básico, sus sitios superficiales se pueden envenenar por el contacto con el aire debido a la adsorción de CO₂ y de H₂O en la superficie del sólido, lo que finalmente puede acarrear la presencia de grupos carbonatos e hidroxilos [24]. El CaO tiene una basicidad más alta, una solubilidad más baja, un precio más bajo y es más manejable que el KOH. Sin embargo, su rendimiento en la reacción de transesterificación es insuficiente para los usos prácticos. Recientemente, se ha divulgado que su actividad catalítica puede ser mejorada empleando un tratamiento de activación térmica como la calcinación (700 °C) para quitar los grupos superficiales carbonatos e hidroxilos. También se ha demostrado que el CaO nanocristalizado es un catalizador eficiente para una reacción de transesterificación debido a la alta área superficial asociada a los tamaños y a las imperfecciones del cristal [57]. Con el fin de mejorar su comportamiento, el CaO puede ser soportado en un catalizador mesoporoso y coprecipitado con otros metales, como el óxido de zinc, para aumentar su dispersión. Otra estrategia para aumentar la actividad catalítica del CaO podría su impregnación con metales alcalinos [60].

A) Estudios con óxido de calcio

Xuejun Liu et al estudiaron la transesterificación de aceite de soja utilizando CaO como catalizador. Los resultados pusieron de manifiesto que, con una relación molar de metanol:aceite 12:1, 8% de CaO como catalizador, 65 °C de temperatura de reacción y 2,03% de contenido de agua en metanol, se obtiene un rendimiento del 95% en biodiesel, en 3h de reacción. La vida del catalizador fue más larga que la de los catalizadores K₂CO₃/γ-Al₂O₃ y KF/γ-Al₂O₃ calcinados. El CaO mantuvo actividad incluso después de haber sido utilizado repetidamente durante 20 ciclos. [58].

Los autores propusieron un mecanismo para la reacción de transesterificación, que está de acuerdo con las reacciones [2.14] a [2.21]:



En los sitios básicos del catalizador sólido del CaO, el O^{2-} superficial se une al H^+ del H_2O para formar OH^- superficial, reacción [2.14]. Posteriormente, el OH^- se une al H^+ del metanol para generar el anión metóxido y H_2O , reacción [2.15]. El anión metóxido es fuertemente básico y tiene alta actividad catalítica en las reacciones de

transesterificación. Por otro lado, el O^{2-} puede también extraer H^+ del grupo hidróxido del metanol para formar aniones metóxidos superficiales, reacción [2.16].

El mecanismo de transesterificación, del glicérido al biodiesel en presencia del anión metóxido, pasa por los siguientes pasos. En primer lugar, el anión metóxido ataca el grupo carbonilo, de la molécula del triglicérido, para formar un intermedio tetraédrico, reacción [2.17]. En el segundo paso, el intermedio tetraédrico coge un átomo de H^+ de la superficie del CaO, reacción [2.18]. El intermedio tetraédrico también puede reaccionar con metanol para generar el anión metóxido, reacción [2.19]. En el último paso, el reagrupamiento del intermediario tetraédrico da lugar a la formación de biodiesel y glicerina, reacción [2.20].

En presencia de una pequeña cantidad de agua, el CaO genera más aniones metóxidos, que son los catalizadores reales de la transesterificación del glicérido al biodiesel. Como consecuencia, añadiendo poca agua (no más que 2,8%), la velocidad de reacción de la transesterificación puede aumentarse y la producción del biodiesel se mejora dentro de un corto tiempo de reacción. Sin embargo, si se añade al metanol demasiada agua (más de 2,8%), el éster metílico se hidrolizará, bajo condiciones básicas, para generar el ácido graso, reacción [2.21], que puede reaccionar con el CaO formando jabón [58].

Ayato Kawashima et al [57] estudiaron el aumento de la actividad catalítica del óxido de calcio para el desarrollo de un catalizador heterogéneo para la producción de biodiesel por transesterificación de aceite con metanol. El CaO fue activado mediante pre-tratamiento con metanol y posteriormente fue utilizado para la reacción de transesterificación. Las condiciones óptimas de reacción fueron: 0,1 g de CaO, 3,9 g de metanol, 15 g de aceite de colza y 1:30 h de tiempo de activación, a temperatura ambiente. El rendimiento en éster metílico fue aproximadamente del 90% dentro de un tiempo de reacción de 3 h a 60°C. Por tratamiento previo con metanol, una pequeña cantidad de CaO se convierte en $Ca(OCH_3)_2$ que actúa como un reactivo inicial para la reacción de transesterificación y produce glicerina como subproducto. Posteriormente, un complejo calcio-glicerina, formado por la reacción de CaO con glicerina, funciona como el principal catalizador y acelera la reacción de transesterificación [57].

Claire S. MacLeod et al [61] prepararon una serie de catalizadores de óxido metálico y los estudiaron en la transesterificación del aceite de colza. Los catalizadores evaluados, $LiNO_3/CaO$, $NaNO_3/CaO$, KNO_3/CaO y $LiNO_3/MgO$ presentaron conversiones > 90% en una prueba estándar de 3 horas. Se ha verificado una clara correlación entre la fuerza de la base y su actividad. Estos catalizadores parecían ser prometedores candidatos para reemplazar a los catalizadores homogéneos convencionales para la

producción de biodiesel con tiempos de reacción lo suficientemente bajos para ser prácticos en procesos continuos. Por otra parte, la preparación de los mismos no fue ni excesivamente difícil ni excesivamente costosa. Sin embargo se detectó un cierto grado de lixiviación de los metales de los catalizadores, lo que se tradujo en cierta actividad homogénea [61].

Shuli Yan et al [62] estudiaron el uso del CaO, modificado con lantano. Se ha verificado que había una interacción fuerte entre el calcio y el lantano. La adición del lantano aumenta la fuerza básica, la basicidad total y la superficie del catalizador y mostró una mejoría en la actividad del catalizador. La producción de ésteres metílicos alcanzada fue de 94,3%, en 60 minutos de reacción, a 58 °C, con una relación molar metanol:aceite de 20:1.

Recientemente, se han propuesto varios modelos de reacción para describir la transesterificación del aceite en la superficie del catalizador, basados en el mecanismo tipo Eley-Rideal. En estos modelos se ha propuesto que solamente el metanol se fija por adsorción en la superficie del catalizador y entonces reacciona con el triglicérido libre en el líquido. Sin embargo, basado en otros estudios, tanto el metanol como los triglicérido pueden fijarse, por adsorción, en los catalizadores Ca-La. Así se propuso un mecanismo modificado, conforme la figura 1.8.

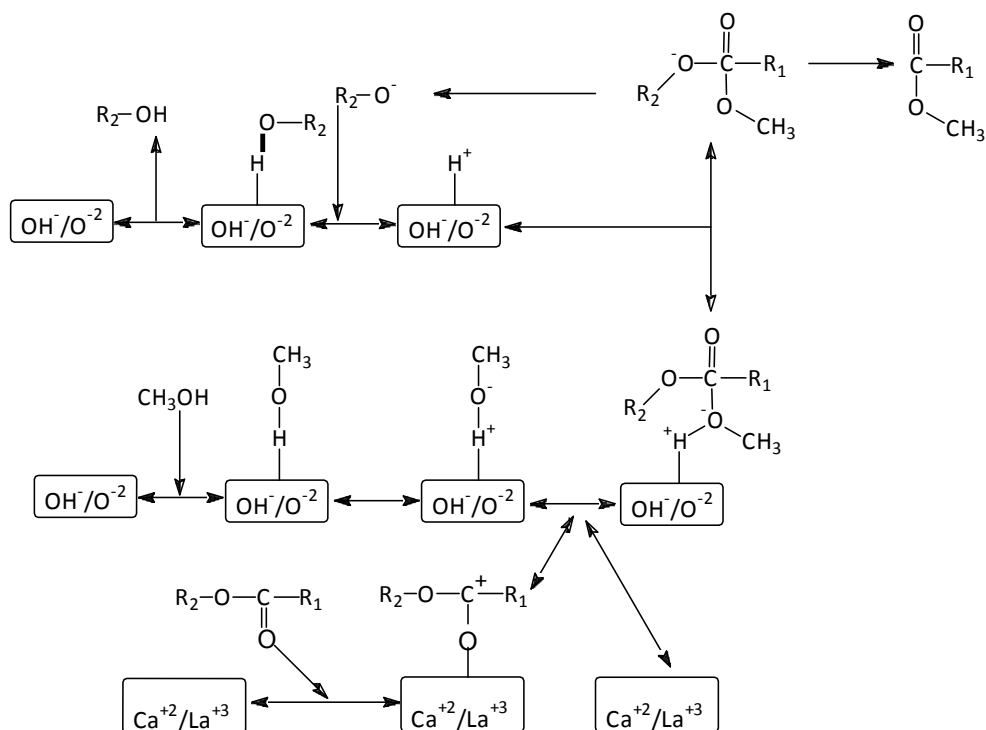


Figura 1.8- Representación esquemática de un posible mecanismo de la transesterificación heterogénea de triglicéridos con metanol

En primer lugar, el metanol y el triglicérido se fijan por adsorción en los dos sitios catalíticos libres vecinos. El metanol puede ser fijado por adsorción en los sitios básicos de Bronsted y de Lewis, y ataca los ésteres fijados por adsorción para formar un intermedio tetraédrico. Así, el enlace -C-O- se rompe y se forman dos clases de ésteres, ésteres metílicos y diglicéridos. Este mecanismo de transesterificación puede ser extendido a los di y monoglicéridos [62].

1.6. TRANSESTERIFICACIÓN EMPLEANDO METANOL EN CONDICIONES SUB-CRÍTICAS Y SUPERCRÍTICAS

Como ha sido ya referido, la transesterificación de aceites de vegetales a biodiesel con metanol puede ser llevado a cabo utilizando catalizadores homogéneos (ácido o base) y heterogéneos (ácido, base y enzimático). El proceso homogéneo convencional presenta algunas limitaciones: la separación de estos catalizadores es técnicamente difícil. Además, en el proceso catalítico alcalino, la formación de jabón puede ocurrir incluso si existe poca cantidad de agua y ácidos grasos en los reactantes [63]. Es, así, de gran interés, desde un punto de vista práctico estudiar posibles procesos en los que no fuera necesario emplear catalizador o, en el peor de los casos, utilizar una cantidad más pequeña.

Saka y Kusdiana propusieron que el biodiesel puede ser preparado a partir de aceites vegetales mediante un proceso no catalítico en el que se utiliza alcohol en condiciones supercríticas [64].

Los fluidos supercríticos son buenos solventes para muchas sustancias y cuando están comprimidos por encima de la temperatura crítica y presión crítica, tienen unas propiedades típicas, lo que habitualmente se entiende como “un híbrido entre un líquido y un gas”. En estas condiciones, por ejemplo, pueden difundir como un gas y disolver materiales como un líquido [65]. A efectos prácticos, considerando el sistema metanol:aceite, a medida que aumenta la presión y la temperatura también aumenta la solubilidad del aceite en el metanol, de forma que el sistema, originalmente bifásico se convierte en un sistema monofásico [60].

Como ha sido ya referido, la transesterificación de triglicéridos (moléculas no polares) con un alcohol (molécula polar) suele ser una reacción heterogénea (dos fases líquidas) a temperaturas convencionales de procesamiento, debido a la miscibilidad incompleta de los componentes no-polares y polares. En condiciones supercríticas, sin embargo, la mezcla se convierte en una fase homogénea, la cual hace acelerar la reacción, porque no hay transferencia de masa en la interfase, para limitar la velocidad de reacción. Otro efecto positivo del uso de condiciones supercríticas es que el alcohol

no es sólo un reactivo, sino también un catalizador ácido. Un mecanismo de reacción de aceites vegetales con metanol supercrítico fue presentado por Kusdiana y Saka. Se supone que una molécula de alcohol ataca directamente el átomo carbonilo del triglicérido debido a la alta presión. En estado supercrítico, dependiendo de la presión y temperatura, las fuerzas de unión de los puentes de hidrógeno estarían significativamente disminuidas, lo que permitiría que el metanol sea un monómero libre. La transesterificación se completa a través de una transferencia de metóxido, mediante el cual el éster metílico y los diglicéridos se forman. De manera similar, el diglicérido es transesterificado para formar éster metílico y monoglicérido, el cual se convierte en éster metílico y glicerina, en el último paso [6].

La reacción, empleando metanol supercrítico, tiene algunas ventajas:

- Los glicéridos y ácidos grasos libres reaccionan con tasas equivalentes;
- La existencia de una fase homogénea elimina los problemas difusivos;
- El proceso tolera grandes porcentajes de agua en la materia prima;
- Se elimina la etapa de eliminación del catalizador;
- Si se utilizan elevadas relaciones metanol:aceite, la conversión total del aceite se puede lograr en unos pocos minutos.

A pesar de tener todas estas ventajas, el método de metanol supercrítico tiene algunas desventajas importantes:

- El proceso opera a presiones muy altas (25-40 MPa) y altas temperaturas (350-400 °C), lo que conlleva altos costos, que pueden no ser viables en la industria;
- Elevadas relaciones metanol:aceite (normalmente de 42:1) implican un alto costo para la evaporación del metanol que no ha reaccionado [4].

Considerando que el empleo de metanol supercrítico tiene ventajas, muchas investigaciones se han centrado en cómo mejorar las condiciones de reacción (por ejemplo, acortar el tiempo de reacción y disminuir la temperatura de reacción y la presión) [65]. En este sentido es conocido que determinados co-solventes, añadidos al reactivo, pueden disminuir la temperatura de funcionamiento, la presión y la cantidad de alcohol. Entre estos co-solventes se encuentran el dióxido de carbono y el hexano que, además, pueden aumentar la solubilidad mutua de aceite vegetal y metanol, a temperaturas de reacción más bajas. En estas condiciones se cree que la adición de un co-solvente apropiado puede disminuir el punto crítico del metanol y permitir que la reacción se lleve a cabo bajo condiciones más suaves [65-67].

1.7. TRANSESTERIFICACIÓN EMPLEANDO CO-SOLVENTES

Como ya se ha indicado, los problemas inherentes a la utilización de catalizadores básicos homogéneos son la formación de jabones como subproducto cuando la concentración de ácidos grasos es alta, la cara separación del catalizador homogéneo de la mezcla de reacción y la generación de gran cantidad de aguas residuales durante la separación del catalizador y la limpieza de los productos. Por lo tanto, muchos investigadores se han centrado en la manera minimizar estos efectos negativos y suavizar las condiciones de reacción [6, 68].

Dado que las fases de aceite y alcohol, en un sistema de transesterificación, son inmiscibles, la transferencia de masa entre las dos fases se convierte en un factor importante que afecta a la velocidad de reacción. A pesar de que la miscibilidad de las dos fases puede ser mejorada mediante el aumento de la temperatura, esto implica consumo de energía y, por otra parte, salvo que se emplee un sistema presurizado, la temperatura de la reacción está limitada por la temperatura de ebullición del alcohol. Es, por tanto, de gran interés, desde el punto de vista práctico, investigar el uso de co-solventes, que pueden aumentar la solubilidad del aceite vegetal y metanol a temperaturas de reacción más bajas. Esta circunstancia podría acelerar la velocidad de reacción. Por otra parte, dado que los co-solventes tienen bajas temperaturas de ebullición son fáciles de recuperar y reutilizar [68].

En literatura se encuentran trabajos de investigación de adición de co-solventes, principalmente en condiciones supercríticas. De todo o modo varios autores han sugerido que la adición de un co-solvente podrá mejorar la miscibilidad de las fases y acelerar la velocidad de reacción, debido a la desaparición de la resistencia de la interfase de transferencia de masa en el sistema de reacción heterogénea de dos fases [69-73].

Boocock [69], presentó un estudio que muestra que la metanólisis de aceite de soja catalizada por metóxidos alcalinos, a 40 °C, para formar ésteres metílicos, es aproximadamente 15 veces más lenta que la butanólisis a 30 °C. Esto se interpreta como el resultado de una reacción en dos fases en que la metanólisis ocurre sólo en la fase de metanol. La baja concentración de aceite en metanol causa una velocidad de reacción lenta y un período de iniciación. Los intermedios mono y diglicéridos permanecen preferentemente en el metanol, reaccionando después, lo que explica la desviación de la cinética de segundo orden. La adición de un co-solvente, tal como tetrahidrofurano, produce un sistema de una fase, en cual el aceite es dominante y en el cual la metanólisis se acelera drásticamente y se produce tan rápida como la butanólisis.

El tetrahidrofurano es un co-solvente muy utilizado en la reacción de transesterificación, pero tiende a formar peróxidos en el almacenamiento [70].

Guan [70] ha estudiado el éter dimetílico como co-solvente, amigo del medio ambiente, para producir una solución homogénea, en la transesterificación de aceite de maíz utilizando catalizadores ácidos. Los resultados sugieren que la velocidad de reacción mejoró en gran medida por la adición del co-solvente.

Debido a la posibilidad de peligro y toxicidad de los co-solventes, los mismos deben ser completamente eliminados de la fase de glicerina y biodiesel. La ventaja única de este proceso es la utilización de co-solventes inertes y recuperables, en una reacción rápida, a temperatura y presión ambiente, de un solo paso. Este proceso puede manejar no sólo materias primas de aceites vegetales puros, sino también aceites de cocina usados y grasas animales. La recuperación del exceso de alcohol puede ser difícil cuando se utiliza este proceso, una vez que el punto de ebullición del co-solvente puede estar próximo a del metanol [21].

La adición de solventes orgánicos puede así disminuir la resistencia de transferencia de masa, provocada pela formación de una interfase entre el metanol hidrófilo y los triglicéridos hidrófobos.

Las grasas y aceites se caracterizan principalmente por su virtual inmiscibilidad en agua, sin embargo son miscibles en muchos solventes orgánicos no polares. La solubilidad depende de las propiedades termodinámicas del soluto y disolvente, y las fuerzas relativas de atracción entre las moléculas. Dependiendo del tipo de co-solvente las fuerzas intermoleculares, establecidas entre el aceite (triglicéridos), el alcohol y el co-solvente, pueden ser fuerzas dipolo – dipolo y dipolo – dipolo inducido; fuerzas de dispersión o de London y puentes de hidrógeno.

Los éteres son buenos co-solventes porque contienen el balance de las entidades polares y no polares requeridas para disminuir la tensión de la superficie interfacial entre el metanol y el aceite vegetal. Su presencia puede implicar una complejidad adicional, de recuperación y reciclaje del co-solvente, aunque esto se puede simplificar con la elección correcta del co-solvente [74].

1.8. TRANSESTERIFICACIÓN EMPLEANDO ULTRASONIDO

La irradiación ultrasónica se sabe que produce efectos químicos y físicos únicos que surgen a partir del colapso de las burbujas de cavitación. Una radiación de baja frecuencia ultrasónica puede ser utilizada para producir emulsiones de líquidos

inmiscibles y, en consecuencia, puede ser útil para aumentar la velocidad de la reacción de transesterificación de triglicéridos con un alcohol [73, 75-77].

La irradiación ultrasónica de sistemas heterogéneos aumenta la interacción entre las fases debido al colapso de las burbujas de cavitación por ultrasonidos. El “chorro” ultrasónico que afecta a los dos líquidos que están en distintas fases altera las condiciones de contorno (el límite entre las fases) y causa la emulsificación. Así pues, la radiación ultrasonido en procesos químicos mejora la transferencia de materia y las reacciones químicas, ofreciendo la posibilidad de tiempos de reacción más corto y condiciones físicas menos extremas [78]. En consecuencia, el uso de reactores de cavitación puede favorecer la reacción química y reducir los requisitos de funcionamiento, en términos de temperatura, tiempo y presión [79, 80].

Se ha demostrado que la cavitación aumenta, de manera eficiente, la velocidad de la reacción de transesterificación porque, al mismo tiempo, favorece la calefacción, así como la agitación, como consecuencia de la formación y colapso de multitud de microburbujas. La cavitación consiste, básicamente, en la formación, crecimiento y colapso implosivo de microburbujas de gas o vapor, es decir, en la rotura interna de estas microburbujas debido a que la presión externa es mayor que la interna. La cavitación puede ser inducida acústicamente (usando ultrasonido) o hidrodinámicamente en un cuerpo de un líquido. El colapso de estas burbujas conduce a altas temperaturas locales temporales (≥ 5000 K) y presiones (≥ 1000 atm), lo que da lugar a la generación de especies altamente reactivas, como los radicales OH^\bullet , HO_2^\bullet , H^\bullet en agua. Los efectos de la cavitación también aumentan las transferencias de masa y calor en un medio y aceleran las tasas y los rendimientos de reacción [81].

El metanol es sólo parcialmente miscible con los triglicéridos a la temperatura ambiente. Normalmente, se forma una emulsión, durante el curso de la reacción, cuando se aplica una agitación vigorosa. Esta emulsión se debe, en parte, a la formación de los intermedios monoglicéridos y diglicéridos, los cuales tienen grupos hidroxilo polar y cadenas de hidrocarburos no polares y, cuando las concentraciones de estos productos intermedios llegan a un nivel crítico, se forma una emulsión. Esta emulsión formada durante la metanólisis no es estable y se descompone rápidamente debido a la baja miscibilidad de metanol, aceite vegetal y ésteres metílicos. Así pues, como se ha indicado, la irradiación ultrasónica provoca la cavitación de burbujas cerca de la capa límite de separación de la fase alcohol y la fase de aceite y como resultado se forman microburbujas. El colapso asimétrico de las burbujas de cavitación altera el límite de la interfase de separación de las fases, llevando a una mezcla intensa del sistema cerca de la interfase. Todas estas circunstancias conducen al ya comentado aumento de la temperatura en el límite de la fase lo que mejora la reacción de

transesterificación. Como consecuencia de lo anterior no es necesario ni agitación ni calefacción para producir biodiesel, mediante la aplicación de ultrasonido [82].

En general la bibliografía incide en que el ultrasonido manifiesta sus efectos físicos y químicos en un sistema de reacción heterogéneo líquido-líquido a través de las burbujas de cavitación. Mediante un *efecto químico*, en el que radicales como H^\bullet , OH^\bullet , y HO_2^\bullet son producidos durante el colapso transitorio de la burbuja que induce/acelera la reacción química en el medio y, mediante un *efecto físico* de la emulsión, en la cual la microturbulencia, generada por el movimiento radial de las burbujas, crea un ambiente íntimo de mezcla entre los reactivos no miscibles. Debido a esto, la área interfacial entre los reactivos aumenta enormemente, proporcionando cinéticas de reacción más rápidas. Por lo tanto, el movimiento radial de las burbujas de cavitación es el fenómeno físico intrínseco, subyacente a los efectos físicos/químicos del ultrasonido.

Independientemente de las conclusiones generales anteriores hay estudios específicos que matizan las mismas. Así, Kalva, A. et al [83] presentaron un estudio con el objetivo principal de deducir el mecanismo físico, de la mejora inducida por ultrasonidos en la reacción de transesterificación. El fenómeno físico fundamental que subyace es el movimiento radial de la cavitación de burbujas. Una medida cuantitativa directa de los efectos físicos y químicos de la cavitación no es posible. El parámetro importante que afecta a la generación de los radicales es la temperatura alcanzada durante el colapso de la burbuja, mientras que la velocidad de pared de la burbuja determina la intensidad de microturbulencia generada por el movimiento de la burbuja. Ambos valores se obtienen de soluciones numéricas de la llamada ecuación dinámica de burbujas. Los resultados del estudio establecieron que el mecanismo físico, responsable de la acción beneficiosa del ultrasonido, es la formación de una emulsión fina entre el aceite y el metanol que mejora el área interfacial de la reacción. Ningún efecto químico del ultrasonido, es decir, la producción de especies de radicales y la inducción/aceleración de la reacción provocada por estas especies, parece tener un papel importante. La principal causa en este sentido es la intensidad moderada de los acontecimientos de cavitación en el metanol que al parecer no genera aumento de presión y temperatura suficientemente alto para justificar la producción de radicales. Los resultados de este estudio también mostraron el efecto de parámetros clave de reacción (relación molar alcohol:aceite y concentración de catalizador) sobre el rendimiento del proceso de transesterificación. En el rendimiento de la reacción de transesterificación, asistida por ultrasonido, se encontró un máximo de la relación molar alcohol:aceite. La principal causa de este efecto es una baja intensidad de microturbulencia generada por las burbujas de cavitación en el aceite que restringen una íntima dispersión de aceite en metanol para altas relaciones molares alcohol:aceite. La relación molar alcohol:aceite óptima para el sistema utilizado en este

estudio fue 12:1, sin embargo, podría ser diferente para otros sistemas, dependiendo de la frecuencia de intensidad del ultrasonido, el tipo de baño de ultrasonidos, el tipo de reactivos (alcohol y aceite) y las dimensiones y geometría del reactor. Por otra parte, el rendimiento de la reacción de transesterificación no muestra una relación lineal con la concentración de catalizador, una vez que un exceso de catalizador causa apenas un incremento marginal en el rendimiento de biodiesel [83].

1.9. PROPIEDADES DEL BIODIESEL

Las propiedades físicas y químicas de biodiesel están relacionadas con la composición de las materias primas, pudiendo variar sustancialmente de una materia prima a la siguiente [84].

Como ha sido referido existen especificaciones estándares para los combustibles diesel y biodiesel. En este trabajo se ha seguido la norma EN 14214 [17], para determinar algunas de las propiedades que todos los combustibles diesel deben poseer para que sean comercializados. A continuación se describen las propiedades analizadas.

Hay varios factores que deben tenerse en cuenta para el almacenamiento de biodiesel, incluyendo la temperatura de exposición, la estabilidad a oxidación y la compatibilidad de los materiales. La temperatura del biodiesel almacenado debe ser controlada para evitar la formación de cristales que pueden obstruir líneas de combustible y filtros de combustible. Por esta razón, la temperatura de almacenamiento de biodiesel más puro se mantiene generalmente entre 7 y 10 °C. Incluso en climas extremadamente fríos, el almacenamiento subterráneo de biodiesel puro proporciona, por lo general, la temperatura de almacenamiento necesaria para la prevención de la formación de cristales.

La estabilidad del biodiesel es una propiedad importante cuando se va a almacenar durante un período prolongado. Una débil estabilidad puede llevar al aumento de la acidez y de la viscosidad del combustible y provocar la formación de gomas y sedimentos. Por lo tanto, si la duración de almacenamiento del biodiesel y de las mezclas de biodiesel es más de 6 meses, debe ser tratado con un aditivo antioxidante. Por otra parte, debido a que la contaminación con agua lleva a un crecimiento biológico en el combustible, debe reducirse al mínimo en el combustible almacenado, mediante el uso de biocidas. Tanques de almacenamiento de biodiesel fabricados en aluminio, acero, teflón y polietileno o polipropileno fluorado deben ser seleccionados. Los tanques deben reducir al mínimo la posibilidad de contaminación de agua y deben ser limpiados antes de su uso para el almacenamiento de biodiesel [21].

1.9.1. Densidad

La densidad es una de las propiedades más importantes de los combustibles, ya que los sistemas de inyección, bombas e inyectores deben suministrar la cantidad de combustible con precisión para proporcionar la combustión adecuada [85].

La densidad del biodiesel depende del contenido en ésteres y de la cantidad remanente de alcohol, por lo tanto, esta propiedad viene determinada fundamentalmente por el aceite vegetal elegido y, en cierta medida, por las etapas de purificación aplicadas [86]. La norma EN 14214 establece el intervalo de la densidad permitida entre 860 – 900 kg/m³.

1.9.2. Viscosidad

La viscosidad cinemática es una medida de la fricción interna entre moléculas o de la resistencia a fluir de los líquidos. Se trata de otra de las propiedades más importantes, puesto que, afecta a la atomización del combustible en la inyección del mismo en la cámara de combustión y, con ello, a la formación de depósitos en el motor [71]. De hecho, es la principal razón por la cual las grasas y los aceites son transesterificados a biodiesel. Con ello, se consigue que la viscosidad del biodiesel se reduzca sustancialmente [87].

La viscosidad es una propiedad que aumenta con la longitud de la cadena (número de átomos de carbono) y con el grado de saturación (dobles enlaces), esto conduce a que los ésteres etílicos presenten una viscosidad ligeramente superior a la de los ésteres metílicos. Factores tales como la configuración de los dobles enlaces influye en la viscosidad, por ejemplo, la configuración de doble enlace cis da una viscosidad inferior que la trans, mientras que la posición de doble enlace afecta en menor medida [34]. La norma EN 14214 marca los límites de la viscosidad entre 3,5 - 5,0 cSt.

1.9.3. Humedad

En el proceso de obtención del biodiesel, comúnmente se emplea agua en la etapa de lavado. Posteriormente, el agua es eliminada, pero puede quedar un contenido de humedad residual que va a variar en función del método escogido para su secado, según la eficiencia del mismo. A escala industrial, la deshidratación se realiza normalmente mediante destilación en vacío (5 kPa) a temperaturas de 30 a 40 °C, lo que lleva a la disminución pronunciada del contenido de agua [86].

Se sabe que los ésteres metílicos son más higroscópicos que los combustibles a base de petróleo y, durante el almacenamiento, pueden absorber más agua hasta alcanzar

una concentración de aproximadamente 1000 ppm. Si se sobrepasa esta cantidad, puede tener lugar la acumulación de la misma en el fondo de los tanques de almacenamiento. La presencia de agua libre promueve el crecimiento de microorganismos que degradan el biodiesel, reduciendo su capacidad de almacenamiento. También puede afectar al funcionamiento del motor puesto que los lodos producidos pueden causar obstrucción de los filtros y las líneas por las que circula el combustible [88].

El biodiesel contaminado con agua puede causar la corrosión del motor o reaccionar con glicéridos para producir jabones y glicerina. La norma EN 14214 establece el contenido en agua máximo permitido de 0,05%.

1.9.4. Índice de saponificación

El índice de saponificación representa los miligramos de hidróxido potásico necesarios para saponificar un gramo de biodiesel.

El índice de saponificación se relaciona con el peso molecular promedio de la muestra y depende fundamentalmente de la materia prima (aceite) utilizada en el proceso de transesterificación y no de las condiciones en que se haya llevado a cabo el mismo. Efectivamente, los ácidos que están presentes en los triglicéridos y en los ésteres alquílicos son los mismos, ya que durante la reacción sólo se produce el cambio de glicerina por el alcohol utilizado. En consecuencia, el peso molecular promedio no cambia de manera significativa y, lógicamente, no se producen cambios en el índice de saponificación de los ésteres metílicos respecto al aceite de partida [89]. En la norma EN 14214 no se especifica valor alguno del índice de saponificación.

1.9.5. Índice de yodo

El índice de yodo se mide como el yodo adsorbido en gramos por cada 100 g de muestra, y se relaciona con el nivel de insaturación presente en el aceite, es decir, cuanto mayor sea el contenido en insaturaciones más elevado es el índice de yodo [90]. Este parámetro, por tanto, depende del aceite vegetal de origen y, en consecuencia, el biodiesel obtenido de un mismo aceite vegetal presentará valores similares de índice de yodo [91].

Es necesario limitar el valor del índice de yodo que presenten los combustibles, pues la mayor capacidad calorífica de los ácidos grasos insaturados puede dar lugar a la polimerización de los glicéridos. Esto puede conducir a la formación de depósitos o al deterioro del aceite lubricante. Dicho efecto se incrementa con el número de dobles enlaces en la cadena de ácidos grasos [89]. En la norma EN 14214, el índice de yodo

está limitado a 120 gI₂/100g. Un valor típico del índice de yodo para el diesel convencional es de aproximadamente 10, mientras que el biodiesel, dado que presenta un grado de insaturación significativamente superior, presenta un índice de yodo considerablemente superior [91].

1.9.6. Índice de acidez

El índice de acidez es una medida de la concentración de ácidos grasos libres. Esta propiedad se eleva con la degradación del combustible o se asocia a depósitos en el sistema de combustible, reduce la vida de la bomba del combustible y filtros [25]. El valor máximo del índice de acidez, indicado por la norma EN 14214 es de 0,50 mg de KOH por gramo de muestra.

1.9.7. Punto de inflamación y combustión

El punto de inflamación es una medida de la tendencia de una muestra para formar mezclas inflamables con aire en condiciones controladas de laboratorio. Es un parámetro a considerar en el manejo, almacenamiento y seguridad de los combustibles y materiales inflamables. Así, los aceites vegetales, en general, tienen altos puntos de inflamación, mayores que los gasóleos, los cuales se reducen cuando el aceite es sometido a un proceso de transesterificación (aunque siguen siendo mayores al del gasóleo). Un bajo punto de inflamación puede ser indicativo de presencia de metanol en el biodiesel [92].

El punto de combustión es la temperatura en la que una llama provoca la inflamación continuada de un combustible. Suele ser superior al de inflamación.

La norma EN 14214 presenta un valor mínimo exigido de 120 °C para el punto de inflamación, no estableciendo ningún valor para el punto de combustión.

1.9.8. Temperatura del 50% de destilado

La temperatura que corresponde al 50 % del destilado es una propiedad de gran importancia en la seguridad y el comportamiento de los combustibles. Además, esta propiedad es muy importante en el encendido del motor y en la etapa de precalentamiento. La presencia de componentes en el combustible, con un alto punto de ebullición, puede afectar de forma significativa en la formación de depósitos sólidos durante la combustión. En la norma EN 14214 no se especifica el valor de este parámetro, pero la temperatura típica correspondiente al 50 % de destilado para el diesel n°2 es de 258 °C [89].

1.9.9. Índice de cetano

El índice de cetano es un importante indicador de la calidad del biodiesel. Un índice de cetano elevado garantiza un buen control de la combustión, aumento del rendimiento y mejora de los arranques en frío, lo que da lugar a menos gases de escape [93].

Es bien conocido que el índice de cetano del biodiesel depende del aceite vegetal de origen. El índice de cetano aumenta a medida que las cadenas de los ácidos grasos son más largas, es decir, contienen mayor número de átomos de carbono y el contenido en esteres saturados [94]. Esto indica una preferencia sobre los ésteres metílicos saturados, sin embargo esta situación dará lugar a la solidificación de los ésteres metílicos a mayor temperatura [95].

Las normas EN 14214 y EN 590 especifican un valor mínimo para el índice de cetano de 51 mientras que, un valor típico del índice de cetano para el diesel nº.2 es aproximadamente 46 [93].

1.9.10. Punto de obstrucción de filtro en frío

Uno de los principales problemas que tiene el uso del biodiesel es su limitada capacidad de flujo a baja temperatura [34]. Se denomina punto de obstrucción de filtro frío, POFF, a la mayor temperatura en la cual el combustible, cuando se enfría en condiciones definidas, no fluye a través de un filtro de una malla de alambre dentro de un tiempo determinado. Este parámetro está relacionado con el arranque del motor en frío, y debe ser suficientemente bajo, ya que si el biodiesel se congela, el motor no arranca [93]. Los problemas de flujo en frío son causados por la presencia de cantidades elevadas de ésteres de ácidos grasos saturados [96].

En la norma EN 14214 no se especifica el valor del POFF, ya que es diferente en cada país. En los países mediterráneos, los límites para el POFF del diesel de automoción son denominados como “grado de invierno” y “grado de verano” y estos son -10 °C y 5 °C, respectivamente [89].

1.10. BIBLIOGRAFÍA

- [1] - Shahid, E. M., Jamal, Y., *A review of biodiesel as vehicular fuel*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2008. **12**(9): p. 2484-2494.
- [2] - Azam, M. M., Waris, A., Nahar, N. M., *Prospects and potential of fatty acid methyl esters of some non-traditional seed oils for use as biodiesel in India*. Biomass and Bioenergy, 2005. **29**: p. 293–302.

- [3] - Cano, Y. L., *Viabilidad de los biocombustibles: biodiésel y bioetanol - estudio de mercado*. Universidad de Castilla-La Mancha, Departamento de Ciencia y Tecnología Agroforestal y Genética, 2009.
- [4] - Enweremadu, C. C., Mbarawa, M. M., *Technical aspects of production and analysis of biodiesel from used cooking oil-A review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2009. **13**(9): p. 2205-2224.
- [5] - Pinzi, S., Garcia, I. L., Lopez-Gimenez, F. J., Luque de Castro, M. D., Dorado, G., Dorado, M. P., *The Ideal Vegetable Oil-based Biodiesel Composition: A Review of Social, Economical and Technical Implications*. Energy & Fuels, 2009. **23**(5): p. 2325-2341.
- [6] - Vyas, A. P., Verma, J. L., Subrahmanyam, N., *A review on FAME production processes*. Fuel, 2010. **89**(1): p. 1-9.
- [7] - *Directiva de 2009/28/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 23 de abril de 2009*.
- [8] - *Plan de acción nacional de energías renovables de España (PANER) 2011 - 2020*. Ministerio de Industria, Turismo y comercio, Gobierno de España.
- [9] - *Plano nacional de acção para as energias renováveis ao abrigo da directiva 2009/28/CE*. República Portuguesa.
- [10] - *Directiva 2003/30/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 8 de mayo de 2003*
Diario Oficial de la Unión Europea, 2003.
- [11] - Murugesan, A., Umarani, C., Subramanian, R., Nedunchezian, N., *Bio-diesel as an alternative fuel for diesel engines--A review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2009. **13**(3): p. 653-662.
- [12] - Dambiski, L., *Síntese de biodiesel de óleo de nabo Forrageiro empregando metanol Supercrítico*. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2007.
- [13] - Basha, S. A., Gopal, K. R., Jebaraj, S., *A review on biodiesel production, combustion, emissions and performance*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2009. **13**(6-7): p. 1628-1634.
- [14] - Bozbas, K., *Biodiesel as an alternative motor fuel: Production and policies in the European Union*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2008. **12**(2): p. 542-552.
- [15] - Srivastava, A., Prasad, R., *Triglycerides-based diesel fuels*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2000. **4**(2): p. 111-133.
- [16] - Scholz, V., da Silva, J. N., *Prospects and risks of the use of castor oil as a fuel*. Biomass and Bioenergy, 2008. **32**(2): p. 95-100.
- [17] - EN14214, *Automotive fuels - Fatty acid methyl esters for diesel engines - Requirements and test methods*. 2010.
- [18] - Ramezani, K., Rowshanzamir, S., Eikani, M. H., *Castor oil transesterification reaction: A kinetic study and optimization of parameters*. Energy, 2010. **35**(10): p. 4142-4148.
- [19] - <http://www.ebb-eu.org/stats.php>. (25/10/2011).

- [20] - Oh, P. P. L., H.; Chen, J.; Chong, M. Choo, Y. , *A review on conventional technology and emerging process intensification (PI) methods for biodiesel production*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2012. **16**: p. 5131-5145.
- [21] - Leung, D. Y. C., Wu, X., Leung, M. K. H., *A review on biodiesel production using catalyzed transesterification*. Applied Energy, 2010. **87**(4): p. 1083-1095.
- [22] - Singh, S. P. ,Singh, D., *Biodiesel production through the use of different sources and characterization of oils and their esters as the substitute of diesel: A review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2010. **14**(1): p. 200-216.
- [23] - Demirbas, A., *Progress and recent trends in biofuels*. Progress in Energy and Combustion Science, 2007. **33**(1): p. 1-18.
- [24] - Marchetti, J. M., Miguel, V. U., Errazu, A. F., *Possible methods for biodiesel production*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2007. **11**(6): p. 1300-1311.
- [25] - Ma, F. ,Hanna, M. A., *Biodiesel production: a review*. Bioresource Technology, 1999. **70**(1): p. 1-15.
- [26] - Encinar, J. M., González, J. F., Sabio, E., Ramiro, M. J., *Preparation and Properties of Biodiesel from Cynara cardunculus L. Oil*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1999. **38**(8): p. 2927-2931.
- [27] - Saraf, S. ,Thomas, B., *Influence of Feedstock and Process Chemistry on Biodiesel Quality*. Process Safety and Environmental Protection, 2007. **85**(5): p. 360-364.
- [28] - Vicente, G., Martinez, M., Aracil, J., *Biodiesel: una alternativa real al gasóleo mineral*. Ing. Quim., 2001. **377**(3): p. 135-145.
- [29] - Meher, L. C., Vidya Sagar, D., Naik, S. N., *Technical aspects of biodiesel production by transesterification-a review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2006. **10**(3): p. 248-268.
- [30] - Sharma, Y. C. ,Singh, B., *Development of biodiesel: Current scenario*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2009. **13**(6-7): p. 1646-1651.
- [31] - Lee, J.-S. ,Saka, S., *Biodiesel production by heterogeneous catalysts and supercritical technologies*. Bioresource Technology, 2010. **101**(19): p. 7191-7200.
- [32] - Vicente, G., Martinez, M., Aracil, J., *Biodiésel: una alternativa real al gasóleo mineral*. Ingeniería Química, 2001. **377**(3): p. 135-145.
- [33] - Demirbas, A., *Importance of biodiesel as transportation fuel*. Energy Policy, 2007. **35**(9): p. 4661-4670.
- [34] - Knothe, G., *Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters*. Fuel Processing Technology, 2005. **86**(10): p. 1059-1070.
- [35] - Knothe, G., *"Designer" Biodiesel: Optimizing Fatty Ester Composition to Improve Fuel Properties* Energy & Fuels, 2008. **22**(2): p. 1358-1364.
- [36] - Gui, M. M., Lee, K. T., Bhatia, S., *Feasibility of edible oil vs. non-edible oil vs. waste edible oil as biodiesel feedstock*. Energy, 2008. **33**(11): p. 1646-1653.

- [37] - Santacesaria, E., Vicente, G. M., Di Serio, M., Tesser, R., *Main technologies in biodiesel production: State of the art and future challenges*. Catalysis Today, 2012. **article in press**.
- [38] - Unal, H., Sincik, M., Izli, N., *Comparison of some engineering properties of rapeseed cultivars*. Industrial Crops and Products, 2009. **30**(1): p. 131-136.
- [39] - Bao, Y. D., He, Y., *Study on noise of rapeseed oil blends in a single-cylinder diesel engine*. Renewable Energy, 2006. **31**(11): p. 1789-1798.
- [40] - Soria, Y., Vacacela, T., *Obtención de Biodiesel a partir de aceite de semillas oleaginosas de la provincia de Chimborazo*. Escuela Superior Politécnica de Chimborazo - Ecuador, 2011.
- [41] - Larosa, R. J., *Proceso para la producción de Biodiesel (metilester o esteres metílicos de ácidos grasos) - Refinación de glicerina*. s/d: p. http://www.inia.org.uy/gras/cc_cg/biocombustibles/r_larosa_prod_biodiesel.pdf, acedido en 1/03/2012.
- [42] - <http://www.trekearth.com/gallery/Europe/France/North/Ile-de-France/Paris/photo186706.htm>, (25/10/2011).
- [43] - http://pt.wikipedia.org/wiki/Azeite_de_colza, (25/10/2011).
- [44] - Ogunniyi, D. S., *Castor oil: A vital industrial raw material*. Bioresource Technology, 2006. **97**(9): p. 1086-1091.
- [45] - Durán, J. M. M., R.; De Paula, V., *"El cultivo de ricino (Ricinus communis L.) en Andalucía: Una alternativa para producción de biodiesel"* En: *"Cultivos energéticos alternativos"*. Editores: Recalde, E. R.; Durán, J. M. Grupo Seritex. 2009: p. 39-58.
- [46] - <http://pt.wikipedia.org/wiki/Mamona>, (26/10/2011).
- [47] - Conceição, M. M., Candeia, R. A., Silva, F. C., Bezerra, A. F., Fernandes, J. V. J., Souza, A. G., *Thermoanalytical characterization of castor oil biodiesel*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2007. **11**(5): p. 964-975.
- [48] - Knothe, G., Steidley, K. R., *Kinematic viscosity of biodiesel components (fatty acid alkyl esters) and related compounds at low temperatures*. Fuel, 2007. **86**(16): p. 2560-2567.
- [49] - Singh, A. K., Fernando, S. D., Hernandez, R., *Base-Catalyzed Fast Transesterification of Soybean Oil Using Ultrasonication*. Energy & Fuels, 2007. **21**(2): p. 1161-1164.
- [50] - Dmytryshyn, S. L., Dalai, A. K., Chaudhari, S. T., Mishra, H. K., Reaney, M. J., *Synthesis and characterization of vegetable oil derived esters: evaluation for their diesel additive properties*. Bioresource Technology, 2004. **92**(1): p. 55-64.
- [51] - Abreu, F. R., Lima, D. G., Hamú, E. H., Wolf, C., Suarez, P. A. Z., *Utilization of metal complexes as catalysts in the transesterification of Brazilian vegetable oils with different alcohols*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2004. **209**(1-2): p. 29-33.
- [52] - Peterson, G., Scarrah, W., *Rapeseed oil transesterification by heterogeneous catalysts*. J. Am. Oil Chem. Soc., 1984. **61**: p. 1593-1597.

- [53] - Schuchardt, U., Sercheli, R., and Vargas, R. M., *Transesterification of Vegetable Oils: a Review*. J. Braz. Chem. Soc., 1998. **9**(1): p. 199-210.
- [54] - Di Serio, M., Tesser, R., Dimiccoli, M., Cammarota, F., Nastasi, M., Santacesaria, E., *Synthesis of biodiesel via homogeneous Lewis acid catalyst*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2005. **239**(1-2): p. 111-115.
- [55] - Lam, M. K., Lee, K. T., Mohamed, A. R., *Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: A review*. Biotechnology Advances, 2010. **28**(4): p. 500-518.
- [56] - Granados, M. L., Poves, M. D. Z., Alonso, D. M., Mariscal, R., Galisteo, F. C., Moreno-Tost, R., Santamaría, J., Fierro, J. L. G., *Biodiesel from sunflower oil by using activated calcium oxide*. Applied Catalysis B: Environmental, 2007. **73**(3-4): p. 317-326.
- [57] - Kawashima, A., Matsubara, K., Honda, K., *Acceleration of catalytic activity of calcium oxide for biodiesel production*. Bioresource Technology, 2009. **100**(2): p. 696-700.
- [58] - Liu, X., He, H., Wang, Y., Zhu, S., Piao, X., *Transesterification of soybean oil to biodiesel using CaO as a solid base catalyst*. Fuel, 2008. **87**(2): p. 216-221.
- [59] - Di Serio, M., Tesser, R., Pengmei, L., Santacesaria, E., *Heterogeneous Catalysts for Biodiesel Production*. Energy & Fuels, 2008. **22**(1): p. 207-217.
- [60] - Alonso, D. M., Mariscal, R., Granados, M. L., Maireles-Torres, P., *Biodiesel preparation using Li/CaO catalysts: Activation process and homogeneous contribution*. Catalysis Today, 2009. **143**: p. 167-171.
- [61] - MacLeod, C. S., Harvey, A. P., Lee, A. F., Wilson, K., *Evaluation of the activity and stability of alkali-doped metal oxide catalysts for application to an intensified method of biodiesel production*. Chemical Engineering Journal, 2008. **135**(1-2): p. 63-70.
- [62] - Yan, S., Kim, M., Salley, S. O., Ng, K. Y. S., *Oil transesterification over calcium oxides modified with lanthanum*. Applied Catalysis A: General, 2009. **360**(2): p. 163-170.
- [63] - Wang, L., He, H., Xie, Z., Yang, J., Zhu, S., *Transesterification of the crude oil of rapeseed with NaOH in supercritical and subcritical methanol*. Fuel Processing Technology, 2007. **88**(5): p. 477-481.
- [64] - Saka, S., Kusdiana, D., *Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol*. Fuel, 2001. **80**(2): p. 225-231.
- [65] - Yin, J.-Z., Xiao, M., Wang, A.-Q., Xiu, Z.-L., *Synthesis of biodiesel from soybean oil by coupling catalysis with subcritical methanol*. Energy Conversion and Management, 2008. **49**(12): p. 3512-3516.
- [66] - Yin, J.-Z., Xiao, M., Song, J.-B., *Biodiesel from soybean oil in supercritical methanol with co-solvent*. Energy Conversion and Management, 2008. **49**(5): p. 908-912.
- [67] - Cao, W., Han, H., Zhang, J., *Preparation of biodiesel from soybean oil using supercritical methanol and co-solvent*. Fuel, 2005. **84**(4): p. 347-351.

- [68] - Li, Y., Qiu, F., Yang, D., Sun, P., Li, X., *Transesterification of soybean oil and analysis of bioproduct*. Food and Bioproducts Processing, 2012. **90**(2): p. 135-140.
- [69] - Boocock, D. G. B., Konar, S. K., Mao, V., Sidi, H., *Fast one-phase oil-rich processes for the preparation of vegetable oil methyl esters*. Biomass and Bioenergy, 1996. **11**(1): p. 43-50.
- [70] - Guan, G., Sakurai, N., Kusakabe, K., *Synthesis of biodiesel from sunflower oil at room temperature in the presence of various cosolvents*. Chemical Engineering Journal, 2009. **146**(2): p. 302-306.
- [71] - Peña, R., Romero, R., Martínez, S. L., Ramos, M. J., Martínez, A., Natividad, R., *Transesterification of Castor Oil: Effect of Catalyst and Co-Solvent*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2009. **48**(3): p. 1186-1189.
- [72] - Guan, G., Kusakabe, K., Sakurai, N., Moriyama, K., *Transesterification of vegetable oil to biodiesel fuel using acid catalysts in the presence of dimethyl ether*. Fuel, 2009. **88**(1): p. 81-86.
- [73] - Kuramochi, H., Maeda, K., Osako, M., Nakamura, K., Sakai, S.-i., *Superfast Transesterification of Triolein Using Dimethyl Ether and a Method for High-Yield Transesterification*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2008. **47**(24): p. 10076-10079.
- [74] - Casas, A., Fernández, C. M., Ramos, M. J., Pérez, Á., Rodríguez, J. F., *Optimization of the reaction parameters for fast pseudo single-phase transesterification of sunflower oil*. Fuel, 2010. **89**(3): p. 650-658.
- [75] - Hanh, H. D., Dong, N. T., Okitsu, K., Nishimura, R., Maeda, Y., *Biodiesel production through transesterification of triolein with various alcohols in an ultrasonic field*. Renewable Energy, 2009. **34**(3): p. 766-768.
- [76] - Ji, J., Wang, J., Li, Y., Yu, Y., Xu, Z., *Preparation of biodiesel with the help of ultrasonic and hydrodynamic cavitation*. Ultrasonics, 2006. **44**(Supplement 1): p. e411-e414.
- [77] - Veljković, V. B., Avramović, J. M., Stamenković, O. S., *Biodiesel production by ultrasound-assisted transesterification: State of the art and the perspectives*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2012. **16**(2): p. 1193-1209.
- [78] - Neto da Silva, F., Salgado Prata, A., Rocha Teixeira, J., *Technical feasibility assessment of oleic sunflower methyl ester utilisation in Diesel bus engines*. Energy Conversion and Management, 2003. **44**(18): p. 2857-2878.
- [79] - Deshmane, V. G., Gogate, P. R., Pandit, A. B., *Ultrasound-Assisted Synthesis of Biodiesel from Palm Fatty Acid Distillate*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2009. **48**(17): p. 7923-7927.
- [80] - Deng, X., Fang, Z., Liu, Y.-h., *Ultrasonic transesterification of *Jatropha curcas* L. oil to biodiesel by a two-step process*. Energy Conversion and Management, 2010. **51**(12): p. 2802-2807.

- [81] - Mahamuni, N. N., Adewuyi, Y. G., *Optimization of the Synthesis of Biodiesel via Ultrasound-Enhanced Base-Catalyzed Transesterification of Soybean Oil Using a Multifrequency Ultrasonic Reactor*. Energy & Fuels, 2009. **23**(5): p. 2757-2766.
- [82] - Santos, F. F. P., Rodrigues, S., Fernandes, F. A. N., *Optimization of the production of biodiesel from soybean oil by ultrasound assisted methanolysis*. Fuel Processing Technology, 2009. **90**(2): p. 312-316.
- [83] - Kalva, A., Sivasankar, T., Moholkar, V. S., *Physical Mechanism of Ultrasound-Assisted Synthesis of Biodiesel*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2008. **48**(1): p. 534-544.
- [84] - Hoekman, S. K., Broch, A., Robbins, C., Cenicerros, E., Natarajan, M., *Review of biodiesel composition, properties, and specifications*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2012. **16**(1): p. 143-169.
- [85] - Dzida, M., Prusakiewicz, P., *The effect of temperature and pressure on the physicochemical properties of petroleum diesel oil and biodiesel fuel*. Fuel, 2008. **87**(10-11): p. 1941-1948.
- [86] - Predojevic, Z. J., *The production of biodiesel from waste frying oils: A comparison of different purification steps*. Fuel, 2008. **87**(17-18): p. 3522-3528.
- [87] - Canoira, L., García Galeán, J., Alcántara, R., Lapuerta, M., García-Contreras, R., *Fatty acid methyl esters (FAMES) from castor oil: Production process assessment and synergistic effects in its properties*. Renewable Energy, 2010. **35**(1): p. 208-217.
- [88] - Mittelbach, M., *Diesel fuel derived from vegetable oils, VI: Specifications and quality control of biodiesel*. Bioresource Technology, 1996. **56**(1): p. 7-11.
- [89] - Encinar, J. M., González, J. F., Rodríguez-Reinares, A., *Ethanolysis of used frying oil. Biodiesel preparation and characterization*. Fuel Processing Technology, 2007. **88**(5): p. 513-522.
- [90] - Albuquerque, M. C. G., Machado, Y. L., Torres, A. E. B., Azevedo, D. C. S., Cavalcante Jr, C. L., Firmiano, L. R., Parente Jr, E. J. S., *Properties of biodiesel oils formulated using different biomass sources and their blends*. Renewable Energy, 2009. **34**(3): p. 857-859.
- [91] - Lang, X., Dalai, A. K., Bakhshi, N. N., Reaney, M. J., Hertz, P. B., *Preparation and characterization of bio-diesels from various bio-oils*. Bioresource Technology, 2001. **80**(1): p. 53-62.
- [92] - Dias, J. M., Alvim-Ferraz, M. C. M., Almeida, M. F., *Comparison of the performance of different homogeneous alkali catalysts during transesterification of waste and virgin oils and evaluation of biodiesel quality*. Fuel, 2008. **87**(17-18): p. 3572-3578.
- [93] - Encinar, J. M., González, J. F., Rodríguez-Reinares, A., *Biodiesel from Used Frying Oil. Variables Affecting the Yields and Characteristics of the Biodiesel*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2005. **44**(15): p. 5491-5499.

- [94] - Ramos, M. J., Fernández, C. M., Casas, A., Rodríguez, L., Pérez, Á., *Influence of fatty acid composition of raw materials on biodiesel properties*. Bioresource Technology, 2009. **100**(1): p. 261-268.
- [95] - Eevera, T., Rajendran, K., Saradha, S., *Biodiesel production process optimization and characterization to assess the suitability of the product for varied environmental conditions*. Renewable Energy, 2009. **34**(3): p. 762-765.
- [96] - Knothe, G., *Biodiesel and renewable diesel: A comparison*. Progress in Energy and Combustion Science, 2010. **36**(3): p. 364-373.

CAPÍTULO 2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. PROCESO DE TRANSESTERIFICACIÓN CON CATALIZADORES HETEROGÉNEOS

2.1.1. Instalación experimental del proceso de transesterificación con catalizadores heterogéneos

La instalación experimental en la que se ha llevado a cabo el proceso de transesterificación, empleando catalizadores heterogéneos, se muestra en la figura 2.1. Esta instalación consta de las siguientes partes:

- *Reactor*: constituido por un matraz esférico de vidrio con un fondo plano, de 500 mL de capacidad, provisto de tres bocas. A la boca central, la mayor, se le conecta un condensador para mantener el metanol a reflujo. Por las bocas laterales se conecta una sonda termométrica, para conocer la temperatura del medio de reacción en cada momento y en la otra se instala el sistema de toma de muestras.
- *Sistema de calefacción, control de temperatura y homogeneización de la mezcla de reacción*: el sistema de calefacción proporciona el calor necesario para llevar a cabo el proceso de transesterificación. El control y medida de la temperatura se realiza mediante una sonda termométrica. A su vez, el sistema de calefacción está provisto de un sistema de agitación magnética que permite la homogeneización de la composición y temperatura de reacción en el reactor.
- *Sistema de condensación*: la condensación se lleva a cabo mediante un refrigerante de vidrio con camisa, por la cual circula agua en contracorriente. El objetivo que se persigue es evitar las pérdidas de metanol durante la reacción de transesterificación, pues su punto de ebullición está cercano a algunas de las temperaturas de trabajo.
- *Sistema de recogida de muestras*: consta de una jeringuilla conectada a una sonda con la cual se toman muestras periódicamente. Esto permite seguir la evolución de la reacción de transesterificación.

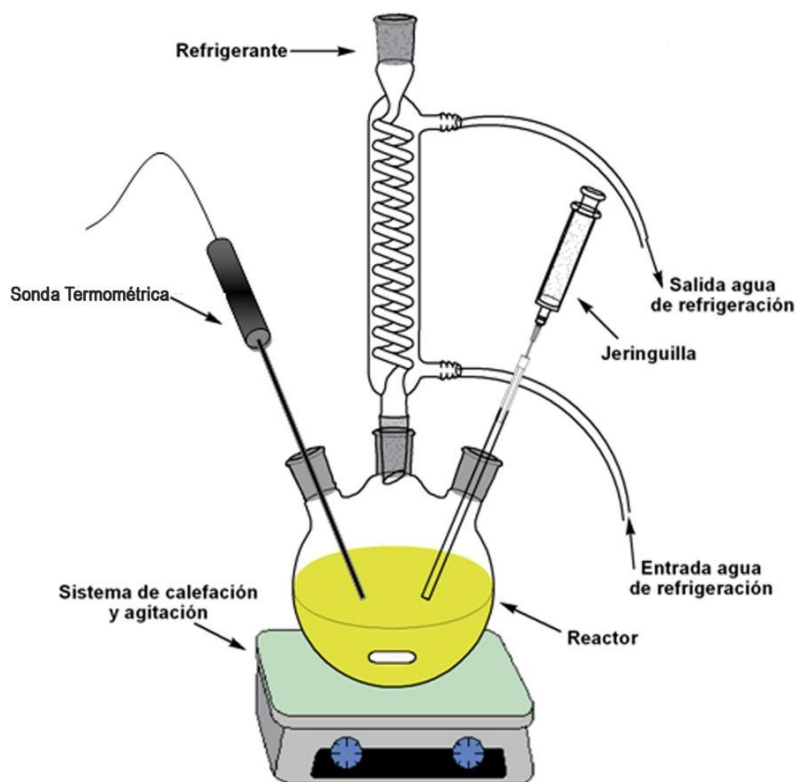


Figura 2.1 - Esquema general de la instalación experimental del proceso de transesterificación con catalizadores heterogéneos

2.1.2. Procedimiento experimental del proceso de transesterificación con catalizadores heterogéneos

En el esquema de la figura 2.2 se muestra el procedimiento experimental utilizado en este proceso. Inicialmente se abre el paso de agua en el sistema de refrigeración y se introduce el aceite (250 g) en el interior del reactor. Se inicia la agitación y el calentamiento y se espera que la temperatura alcance el valor prefijado para la reacción. En ese momento se añaden el catalizador y el metanol y se comienza a contar el tiempo de reacción. Aunque se produce una disminución en la temperatura del aceite en unos 5 u 8 °C, la recuperación de la misma es rápida, ya que la masa de aceite es muy superior a la de metanol.

A fin de llevar a cabo el seguimiento analítico del proceso, a intervalos de tiempo variable, se toman muestras de 2 mL, las cuales son filtradas y centrifugadas, para su posterior análisis cromatográfico. Al final del tiempo estipulado para la reacción (3-5 h), se apaga el sistema de calefacción y de agitación y se filtra la mezcla a fin de separar el catalizador.

Cuando la mezcla está fría se pasa a un embudo de decantación. Se deja reposar hasta que la glicerina decante. Una vez retirada la glicerina, los ésteres se depuran

eliminando el metanol residual de la reacción a 85 °C. Al enfriarse, se filtra en un kitasato para separar algún posible residuo sólido y se calienta a 110 °C para eliminar la hipotética humedad.

El biodiesel obtenido se analiza mediante cromatografía de gases para determinar el contenido de ésteres y la pureza de la muestra.

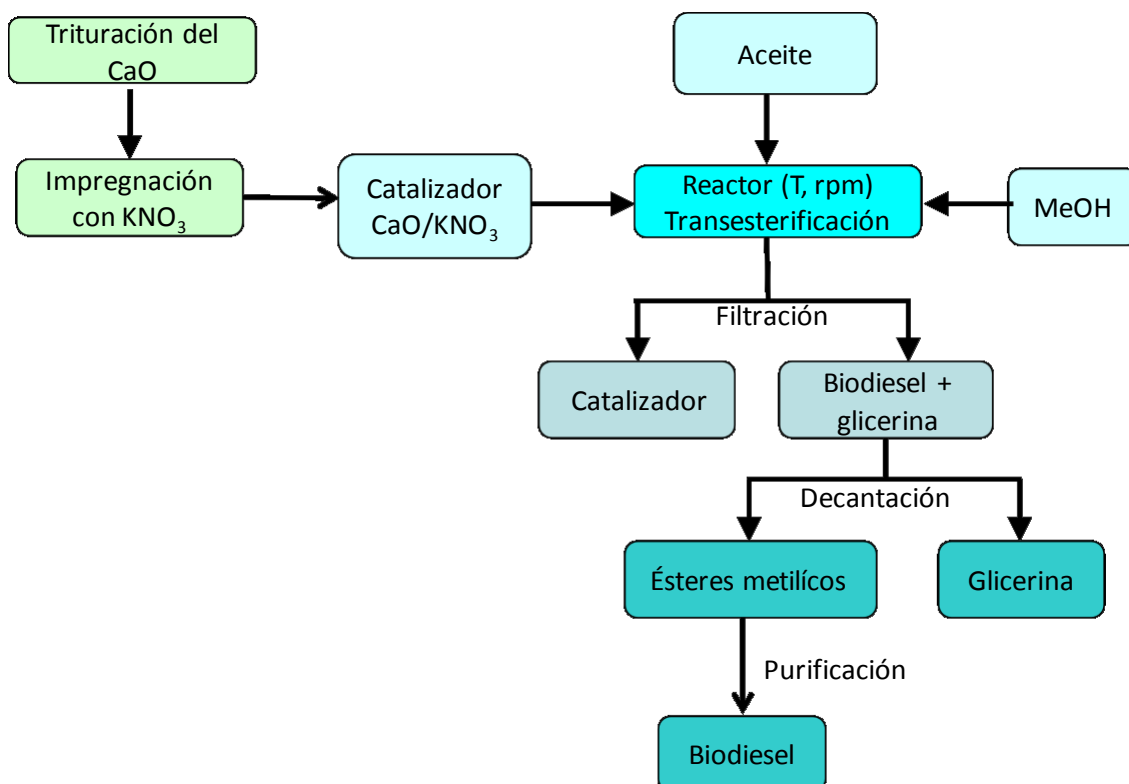


Figura 2.2 - Esquema experimental del proceso de transesterificación con catalizadores heterogéneos

A) Preparación del catalizador

Se ha empleado óxido de calcio en fragmentos, los cuales han sido triturados hasta convertirlos en polvo. A continuación el óxido de calcio ha sido impregnado con una disolución de nitrato de potasio (con diferentes porcentajes máxicos KNO_3/CaO) y secado a 110 °C, durante 5 horas. Posteriormente, la mezcla se ha sometido a una calcinación, durante 5 horas, a 550 °C. El producto resultante ha sido utilizado como catalizador en las reacciones de transesterificación.

B) Lixiviación del catalizador

Como se ha indicado anteriormente, uno de los problemas de los catalizadores soportados es la posibilidad de que se produzca lixiviación y, en consecuencia, parte de la catálisis sea llevada a cabo en fase homogénea. Para comprobar este extremo se

han realizado dos experimentos. En el primero de ellos se puso en contacto la cantidad de catalizador utilizada en una reacción con el metanol que se utilizaría para dicha reacción. Este contacto se llevó a cabo a la temperatura propia de la reacción de transesterificación y durante un tiempo igual al de la reacción. Una vez transcurrido el tiempo definido se filtró el metanol y se utilizó para el desarrollo de una reacción. En esta reacción no se añadió catalizador. Así pues, el único catalizador hipotéticamente presente sería el que se haya podido lixiviar.

En el segundo de los experimentos se puso en contacto la cantidad de catalizador utilizada en una reacción con el aceite que se utilizaría para dicha reacción. Este contacto se llevó a cabo a la temperatura propia de la reacción de transesterificación y durante un tiempo igual al de la reacción. Una vez transcurrido el tiempo definido se filtró el aceite y se utilizó para el desarrollo de una reacción, añadiendo el metanol necesario. En esta reacción igualmente no se añadió catalizador. Así pues, nuevamente, el único catalizador hipotéticamente presente sería el que se haya podido lixiviar.

C) Reutilización del catalizador

Ha sido realizado un estudio de reutilización del catalizador. Se han estudiado dos situaciones: en la primera se utilizó el catalizador que había servido en reacciones anteriores, sin llevar a cabo tratamiento previo. En otro enfoque, el catalizador ha sido lavado (en reflujo) con diferentes solventes (agua, éter de petróleo 40-60 °C, metanol y acetona). Una vez transcurridas 3 horas se filtró el solvente y se secó el catalizador a una temperatura superior al punto de ebullición del solvente utilizado, durante 1:30 h. El catalizador así obtenido se utilizó para el desarrollo de una nueva reacción.

2.1.3. Experimentos efectuados con catalizadores heterogéneos

Aun cuando posteriormente, en el capítulo 4, se expondrán los resultados obtenidos en cada uno de los experimentos efectuados, en las tablas 2.1 A, B y C (Apartado 2.8 de este capítulo) se muestran las condiciones de los diferentes ensayos realizados correspondientes a esta serie experimental, así como los valores de las distintas variables de operación. En todos ellos, se ha utilizado aceite de colza y el catalizador de la reacción ha sido el óxido de calcio impregnado con nitrato de potasio. Las variables estudiadas fueron la relación molar metanol:aceite, el % de catalizador, la velocidad de agitación, la temperatura y el % de impregnación de KNO_3 en CaO . Los experimentos se han dividido en tres bloques. En el primero, el más numeroso, se describen los experimentos de catálisis propiamente dichos, el segundo bloque se dedica a los experimentos dedicados a la recuperación y reutilización del catalizador y, finalmente, el tercer bloque solo engloba dos experimentos, en los que se estudio la

existencia o no de lixiviación de los catalizadores durante el proceso de transesterificación.

2.2. PROCESO DE TRANSESTERIFICACIÓN EN CONDICIONES SUB-CRÍTICAS

2.2.1. Instalación experimental del proceso de transesterificación en condiciones sub-críticas

La instalación experimental en la que se ha llevado a cabo el proceso de transesterificación, en condiciones sub-críticas, se muestra en la figura 2.3.

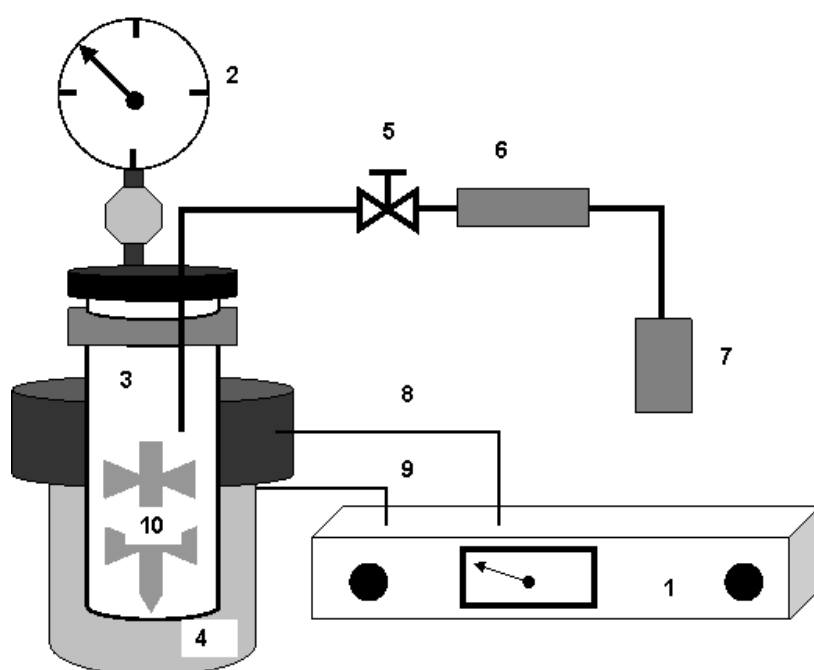


Figura 2.3 – Instalación experimental para la transesterificación en condiciones sub-críticas. (1: monitor de control; 2: indicador de presión; 3: recipiente cilíndrico recubierto de teflón; 4: horno eléctrico; 5: válvula para la salida de muestra; 6: condensador; 7: sistema de toma de muestras; 8: control de velocidad de agitación; 9: control de la temperatura; 10: agitador magnético.)

Básicamente consiste en un reactor cilíndrico fabricado en acero inoxidable, equipado con agitación magnética y un sistema de calefacción y control de la temperatura. El reactor tiene una capacidad de 350 mL y está recubierto interiormente de teflón. La presión y temperatura son monitorizadas en tiempo real hasta unos valores máximos de 20 bares y 250 °C respectivamente. Para más información, en el pie de la citada figura se describen las partes de la instalación experimental.

2.2.2. Procedimiento experimental del proceso de transesterificación en condiciones sub-críticas

En el esquema mostrado en la figura 2.4 se esquematiza el procedimiento experimental seguido en este proceso.

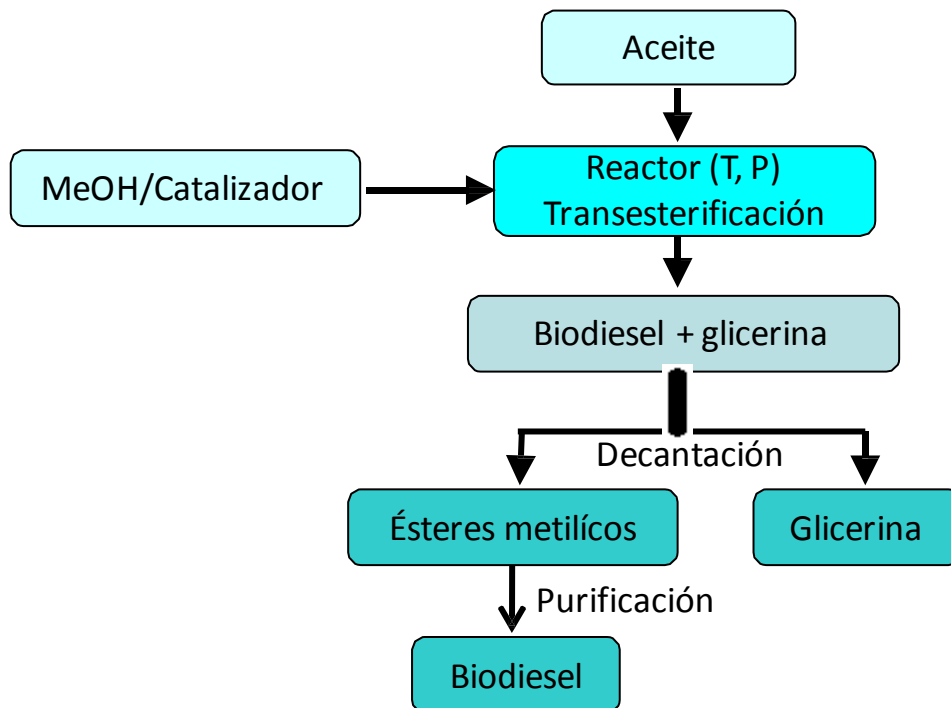


Figura 2.4 - Esquema experimental del proceso de transesterificación en condiciones sub-críticas

Inicialmente se introducen en el reactor (vaso cilíndrico interior de teflón) el aceite (150 g) y la mezcla de metanol y catalizador, según las diferentes relaciones molares (metanol) y másicas (catalizador) establecidos. El vaso se coloca dentro del reactor y se cierra el mismo. Se activa la agitación y el calentamiento y se espera a que la temperatura alcance el valor prefijado para la reacción, momento en el cual se comienza a contar el tiempo de reacción. Para el seguimiento de la reacción se toman muestras de 5 mL a intervalos variables de tiempo. A cada muestra se le añade la cantidad de ácido necesario para la neutralización del catalizador para, de esta forma, “congelar” la reacción. Una vez hecho esto, la muestra se calienta para la eliminación completa de metanol hasta 85 °C. De la muestra fría se toma una alícuota y se centrifuga durante 5 minutos a 6000 rpm para separar posibles restos de glicerina, posteriormente se determina, mediante cromatografía, el contenido en ésteres metílicos de la citada muestra.

Al final del tiempo estipulado para la reacción (60 min), se apaga el sistema de calefacción y, después del enfriamiento, se abre el reactor de acero y se extrae el vaso de la reacción. A continuación se introduce la mezcla de reacción en un embudo de

decantación. Se forman dos fases, glicerina y biodiesel (la fase glicerina, más densa, se desecha). El biodiesel lleva disuelto en su interior el metanol que no ha reaccionado. Para eliminarlo se calienta el biodiesel hasta 85 °C.

En el biodiesel aún pueden quedar restos de catalizador por lo que se efectúan una serie de lavados. Se le añade agua destilada y se agita en el embudo de decantación. Cuando las dos fases se separan, se elimina el agua que es la fase densa, desechándola. Este procedimiento se repite hasta que la fase acuosa alcance un pH de 7, lo que indica que se han eliminado todos los restos de catalizador.

Una vez obtenido el biodiesel sin catalizador, ni metanol, ni glicerina, se calienta hasta 110 °C para eliminar los restos de humedad que pudieran quedar. De este modo se obtiene el biodiesel “limpio”, en las condiciones adecuadas para evaluar sus propiedades.

El biodiesel obtenido se analiza mediante cromatografía de gases para determinar el contenido de ésteres y la pureza del mismo.

2.2.3. Experimentos efectuados en condiciones sub-críticas

En la tabla 2.2 (Apartado 2.8) se muestran las variables estudiadas y las condiciones de los diferentes ensayos realizados. En todos los experimentos, excepto en los experimentos 54 y 55, se ha usado aceite de colza. En los experimentos 51 a 53 se ha usado hexano como co-solvente.

2.3. PROCESO DE TRANSESTERIFICACIÓN EMPLEANDO CO-SOLVENTES

2.3.1. Instalación experimental del proceso de transesterificación empleando co-solventes

La instalación experimental en la que se ha llevado a cabo el proceso de transesterificación, empleando co-solventes, ha sido la que se muestra en la figura 2.1.

2.3.2. Procedimiento experimental del proceso de transesterificación empleando co-solventes

La secuencia de operaciones efectuadas se esquematiza en la figura 2.5.

Inicialmente se introduce el aceite (250 g) en el interior del reactor y se abre la llave de paso del sistema de refrigeración. El catalizador se disuelve en el metanol y se

añade el co-solvente. Se inicia la agitación y el calentamiento de la masa de aceite y se espera a que la temperatura alcance el valor prefijado para la reacción. En ese momento se añade la mezcla catalizador, metanol y co-solvente y se comienza a contar el tiempo de reacción.

Para el seguimiento de la reacción se toman muestras de 5 mL, a intervalos variables de tiempo. A cada muestra se añade una determinada cantidad de ácido para que el catalizador presente sea neutralizado y de esta forma la reacción quede “congelada”. Una vez hecho esto, la muestra se calienta para la eliminación completa de metanol hasta 85 °C. De la muestra fría se toma una alícuota y se centrifuga durante 5 minutos a 6000 rpm, posteriormente se determina, mediante cromatografía, el contenido en ésteres metílicos de la citada muestra.

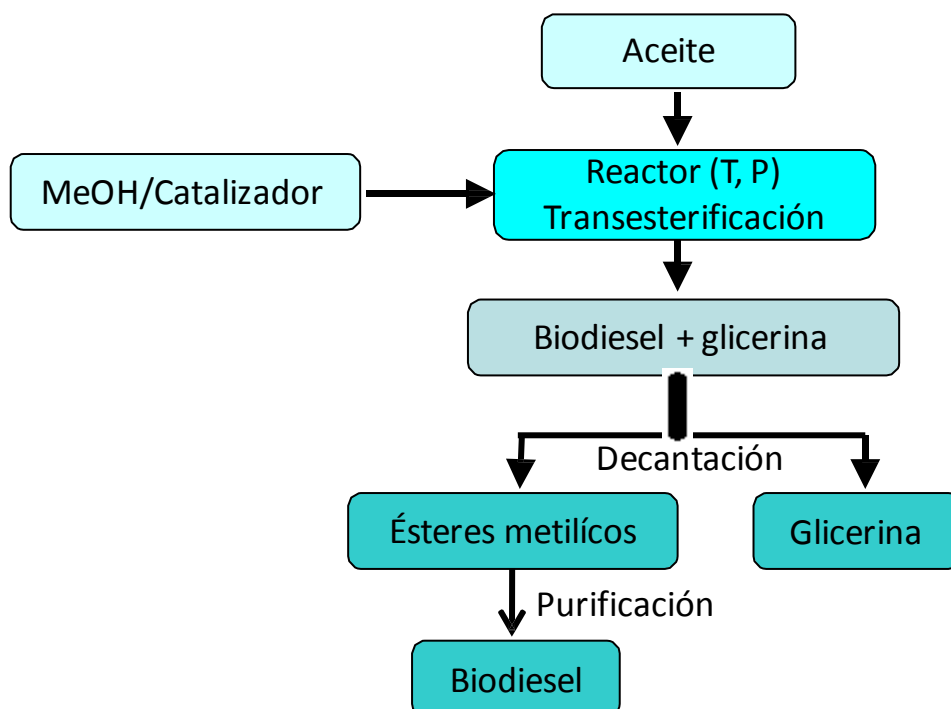


Figura 2.5 - Esquema experimental del proceso de transesterificación empleando co-solventes

Al final del tiempo estipulado para la reacción, se apaga el sistema de calefacción, y, una vez que la masa de reacción está fría, se introduce la mezcla en un embudo de decantación. Se forman dos fases, glicerina y biodiesel (la fase glicerina, más densa, se desecha). El biodiesel aún lleva disuelto en su interior parte del metanol que no ha reaccionado y el co-solvente. Para eliminarlos se calienta el biodiesel hasta 85 °C.

Después de esta operación, en el biodiesel aún pueden quedar restos de catalizador, por lo que se efectúan una serie de lavados, con agua destilada caliente.

Estos lavados se repiten hasta que la fase acuosa alcance un pH de 7, lo que indica que se han eliminado todos los restos de catalizador.

Una vez obtenido el biodiesel sin catalizador, ni metanol, ni glicerina, ni co-solvente se calienta hasta 110 °C para eliminar los restos de humedad que pudieran quedar. De este modo se obtiene el biodiesel “limpio”, en las condiciones adecuadas para evaluar sus propiedades. El biodiesel obtenido se analiza mediante cromatografía de gases para saber el contenido de ésteres y la pureza de la muestra.

2.3.3. Co-solventes estudiados

En la tabla 2.3 se muestran los co-solventes estudiados en el proceso de transesterificación, su fórmula química, peso molecular y punto de ebullición.

Tabla 2.3 - Co-solventes estudiados

Co-solvente	Peso molecular (g/mol)	Punto de ebullición (°C)
Éter Di-etílico (EDE)	74,12	34-35
Éter <i>tert</i> - Butilmetílico (EtBM)	88,15	55-56
Éter Di-isopropílico (EDIP)	102,18	68-69
Éter Di-butílico (EDB)	130,23	142-143
Tetrahidrofurano (THF)	72,11	65-67
Acetona	58,08	56

2.3.4. Experimentos efectuados empleando co-solventes

En la tabla 2.4 (Apartado 2.8) se muestran las variables estudiadas y las condiciones de los diferentes ensayos realizados. En todos los experimentos se ha usado aceite de colza.

2.4. PROCESO DE TRANSESTERIFICACIÓN EN PRESENCIA DE IRRADIACIÓN ULTRASÓNICA. BAÑO DE ULTRASONIDO

2.4.1. Instalación experimental del proceso de transesterificación utilizando un baño de ultrasonido

La instalación experimental en la que se ha llevado a cabo el proceso de transesterificación, usando un baño de ultrasonido (Fisher Bioblock Scientific Transsonic TI-H Cleaner, 25/45 kHz, 2400W máximo de potencia), ha sido la que se muestra en la figura 2.6. Como se puede observar, en cuanto al sistema de reacción propiamente dicho, se ha utilizado la misma instalación que en lo proceso de transesterificación utilizando catalizadores sólidos. La diferencia básica consiste en que ahora no hay agitación y en que el reactor esta dentro del baño de ultrasonido.

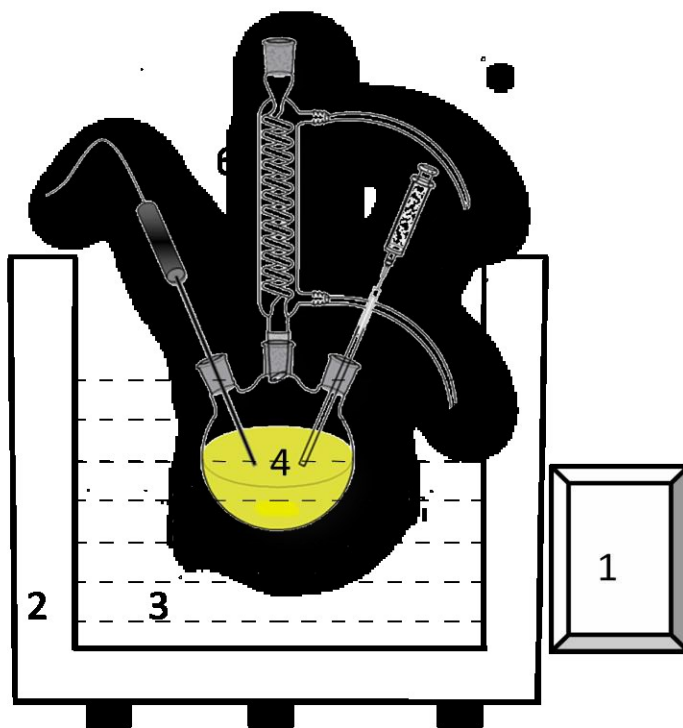


Figura 2.6 - Esquema experimental del proceso de transesterificación utilizando un baño de ultrasonido. (1: panel de control (frecuencia de ultrasonido, poder de ultrasonido, tiempo y temperatura de baño); 2: tanque de acero inoxidable; 3: agua; 4: reactor de vaso esférico; 5: termostato; 6: sistema de condensación; 7: recogida de muestras.)

2.4.2. Procedimiento experimental del proceso de transesterificación utilizando un baño de ultrasonido

En la figura 2.7 se muestran la secuencia de operaciones para llevar a cabo el proceso. Como en casos anteriores, inicialmente se abre el paso del agua al sistema de

refrigeración y se introduce el aceite (250 g) en el interior del reactor. Se inicia el calentamiento y se espera a que la temperatura alcance el valor prefijado para la reacción. En ese momento se añade la mezcla de catalizador y metanol, se coloca el baño a la frecuencia y potencia deseada y se comienza a contar el tiempo de reacción.

El resto de operaciones, como toma de muestras, decantación de la glicerina, eliminación de metanol y resto de catalizador, lavado del biodiesel, etc. coincide con la especificada en apartados anteriores.

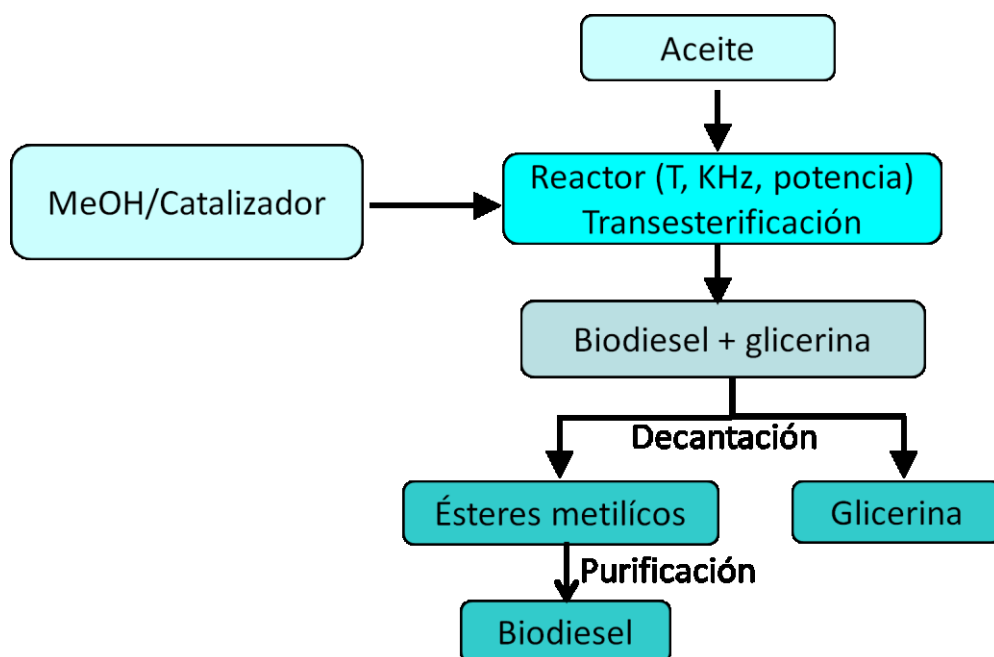


Figura 2.7 - Esquema experimental del proceso de transesterificación, utilizando un baño de ultrasonido

2.4.3. Experimentos efectuados utilizando un baño de ultrasonido

En la tabla 2.5 (Apartado 2.8) se muestran las variables estudiadas y las condiciones de los diferentes ensayos realizados. En todos los experimentos se ha usado aceite de ricino y KOH como catalizador. Debe indicarse que en esta serie experimental se operó generalmente con una temperatura inicial de 20 °C, si bien que a lo largo de la reacción, y como consecuencia de la irradiación ultrasonido se producían variaciones de la misma, que no era posible controlar. Posteriormente, en el capítulo de resultados y de discusión se dan más detalles a este respecto.

2.5. PROCESO DE TRANSESTERIFICACIÓN EN PRESENCIA DE IRRADIACIÓN ULTRASÓNICA. SONDA DE ULTRASONIDO

2.5.1. Instalación experimental del proceso de transesterificación utilizando una sonda de ultrasonido

La instalación experimental en la que se ha llevado a cabo el proceso de transesterificación, usando un sonicador (Digital Sonifier, modelo 450, Branson), ha sido la que se muestra en la figura 2.8.

El reactor utilizado coincide con el de los apartados anteriores, salvo que en este caso una de las bocas del reactor es utilizada para introducir la sonda del sonicador. Este sonicador tiene una frecuencia fija de trabajo de 20 kHz y una escala de potencia comprendida entre 0 y 100%.

2.5.2. Procedimiento experimental del proceso de transesterificación utilizando una sonda de ultrasonido

El procedimiento experimental seguido se corresponde con el mostrado en el esquema de la figura 2.7. Como en casos anteriores, inicialmente se abre el paso del agua al sistema de refrigeración y se introduce el aceite (200 g) en el interior del reactor. En ese momento se añade la mezcla de catalizador y metanol, poniendo en funcionamiento el sonicador a la potencia deseada, y se comienza a contar el tiempo de reacción.

El resto de operaciones, como toma de muestras, decantación de la glicerina, eliminación de metanol y resto de catalizador, lavado del biodiesel, etc. coincide con la especificada en apartados anteriores.

2.5.3. Experimentos efectuados utilizando una sonda de ultrasonido

En la tabla 2.6 (Apartado 2.8) se muestran las variables estudiadas y las condiciones de los diferentes ensayos realizados.

Nuevamente, en todos los experimentos se utilizó aceite de colza y el catalizador empleado fue KOH.

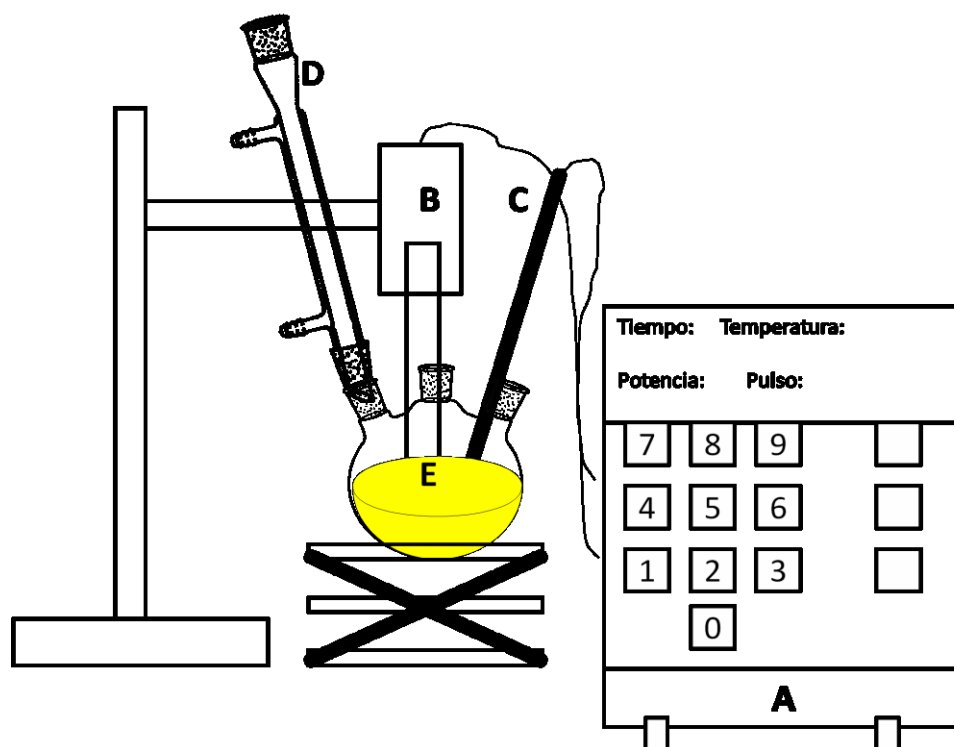


Figura 2.8 - Esquema experimental del proceso de transesterificación utilizando una sonda de ultrasonido (A: panel de control (frecuencia de ultrasonido, potencia de ultrasonido, tiempo y temperatura de baño); B: sonda de ultrasonido; C: termostato; D: sistema de condensación; E: reactor de vaso esférico.)

2.6. PRODUCTOS UTILIZADOS Y MÉTODOS DE ANÁLISIS

En este apartado se detallan los productos empleados tanto para la realización de los experimentos como para el análisis de los productos de reacción. Así mismo, se describen brevemente las técnicas utilizadas en cada uno de los análisis y los calibrados realizados.

2.6.1. Productos utilizados

A) Reactivos empleados en las reacciones de transesterificación

- Aceite de colza, proporcionado por el Centro de Investigación “La Orden”, Sección de Cultivos no Alimentarios;
- Aceite de soja, proporcionado por el Centro de Investigación “La Orden”, Sección de Cultivos no Alimentarios;
- Aceite de girasol, comercial, distribuido por Koipesol;
- Aceite de ricino proporcionado por Interfat;
- Metanol absoluto de 99,5% de pureza, PS, en garrafa de 10 L, distribuido por Panreac;

- Óxido de calcio, riqueza mínima 97%, en bote de 1 kg, distribuido por Riedel-de-Haën;
- Nitrato de potasio, p.a. $\geq 98\%$, en bote de 1 kg, distribuido por Fluka;
- Hidróxido de potasio 85% de pureza, PA, en lentejas, en bote de 1 kg, distribuido por Panreac;
- Hidróxido de litio 1-hidratado, 99% ($\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$), en bote de 500 g, distribuido por Panreac;
- Hidróxido de bário 8-hidratado, 97% ($\text{Ba}(\text{OH})_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$), en bote de 500 g, distribuido por Panreac;
- Cloruro de aluminio, 98% (AlCl_3), en bote de 100 g, distribuido por Panreac;
- Cloruro de zinc, 97% (ZnCl_2), en bote de 100 g, distribuido por Panreac;
- Trifluoruro de boro, 14% en metanol ($\text{CH}_3\text{BF}_3\text{O}$), en bote de 500 mL, distribuido por Panreac;
- Ácido *p*-toluensulfónico de riqueza mínima 98,5%, en bote de 1kg, distribuido por Panreac;
- n-Hexano, 95%, distribuido por Panreac;
- Ácido sulfúrico de 95-98 % de pureza, PRS-CODEX, en botella de 1 L, distribuido por Panreac;
- Ácido fosfórico de 85 % de pureza, PRS-purísimo, en botella de 1 L, distribuido por Panreac;
- Éter Dietílico, 99,5%, estabilizado con ~ 6 ppm de BHT PRS, en botella de 5 L, distribuido por Panreac;
- Éter *tert*- Butilmetílico, 99,5%, en botella de 1 L, distribuido por Panreac.;
- Éter Di-isopropílico, 99%, estabilizado con ~ 50 ppm de BHT PS, en botella de 1 L, distribuido por Panreac;
- Éter Di-butílico, 99%, en botella de 1 L, distribuido por Panreac;
- Tetrahidrofurano, estabilizado con ~ 300 ppm de BHT PRS, en botella de 1 L, distribuido por Panreac;
- Acetona, 99,5%, PS, en botella de 25 L, distribuido por Panreac.

B) Reactivos utilizados en los análisis cromatográficos

- Heptano, mezcla de alcanos PRS, en botella de 2,5 L, distribuido por Panreac;
- Adipato de dimetilo $\geq 99\%$, en bote de 100 g, distribuido por Merck;
- Nonadecanoato de metilo $\geq 99\%$, en bote de 5 g, distribuido por Fluka;
- Heptadecanoato de metilo $\geq 99\%$, en bote de 5 g, distribuido por Fluka;
- Palmitato de metilo $\geq 99\%$, en bote de 5 g, distribuido por Sigma-Aldrich;
- Palmitoleato de metilo $\geq 99\%$, en bote de 500 mg, distribuido por Sigma-Aldrich;

- Estearato de metilo $\geq 99\%$, en bote de 5 g, distribuido por Sigma-Aldrich;
- Oleato de metilo $\geq 99\%$, en bote de 10 g, distribuido por Sigma-Aldrich;
- Linoleato de metilo $\geq 99\%$, en bote de 1 g, distribuido por Sigma-Aldrich;
- Linolenato de metilo $\geq 99\%$, en bote de 1 g, distribuido por Sigma-Aldrich;
- Erucato de metilo $\geq 99\%$, en bote de 1 mL, distribuido por Fluka;
- Ricinoleato de metilo $\geq 99\%$, en bote de 1 g, distribuido por Sigma-Aldrich;
- Miristato de metilo $\geq 99\%$, en bote de 1 g, distribuido por Sigma-Aldrich.

C) Gases empleados en los análisis cromatográficos, suministrados por Linde

- Helio 5.0, empleado como gas portador. Impurezas: $O_2 \leq 2$ ppm/v, $N_2 \leq 3$ ppm/v, $H_2O \leq 3$ ppm/v y $C_nH_m \leq 0,2$ ppm/v;
- Nitrógeno 5.0, empleado como gas auxiliar. Impurezas: $O_2 \leq 32$ ppm/v, $H_2O \leq 5$ ppm/v y $C_nH_m \leq 0,2$ ppm/v;
- Hidrógeno 5.0, empleado como gas combustible. Impurezas: $O_2 \leq 2$ ppm/v, $N_2 \leq 3$ ppm/v, $H_2O \leq 5$ ppm/v y $C_nH_m \leq 0,5$ ppm/v;
- Aire sintético de laboratorio, Empleado como gas comburente. Mezcla: 21% O_2 y 79% N_2 . Impurezas: $C_nH_m \leq 5$ ppm/v.

D) Reactivos utilizados en la determinación de las propiedades del biodiesel

- **Índice de acidez**
 - Etanol de 96° v/v PRS-CODEX, de pureza 96,0 – 96,6%, en garrafa de 5 L, distribuido por Panreac;
 - Éter di-etílico estabilizado con ~ 6 ppm de BHT (Reag. Ph. Eur.) PA-ACS-ISO de 99,7 % de pureza, en botella de 5 L, distribuido por Panreac;
 - Disolución de fenolftaleína en etanol de 96° de concentración 1 g/100 mL: Fenolftaleína (USP, BP) PRS-CODEX de pureza 98,0 – 101,0 %, en bote de 100 g, distribuido por Panreac;
 - Hidróxido de potasio (0,1 N) SV, en botella de 1 L, distribuido por Panreac.
- **Índice de yodo**
 - Tetracloruro de carbono, PA, en botella de 1 L, distribuido por Panreac;
 - Reactivo Hanus 0,2 N, RV, en botella de 1 L, distribuido por Panreac;

- Disolución de yoduro potásico $0,1 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ en agua destilada. Yoduro de potasio PRS-CODEX de pureza 99,0-100,5 % en bote de 1 kg, distribuido por Panreac;
 - Disolución de tiosulfato de sodio en agua de concentración 0,25 N; Tiosulfato de sodio 5-hidrato ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$) PRS-CODEX de pureza 99,0-100,5 % en bote de 1 kg, distribuido por Panreac;
 - Disolución de almidón en agua de concentración 1 g/100 mL: Almidón soluble para indicador en yodometría, en bote de 500 g, distribuido por Panreac.
- **Índice de saponificación**
 - Etanol 96° v/v PSR-Codex, de pureza 96,0-96,6 %, en botella de 2,5 L, distribuido por Panreac;
 - Disolución de hidróxido de potasio en etanol, 0,5 N. Hidróxido potásico 85 % de pureza, PA, en lentejas, en bote de 1 kg, distribuido por Panreac. Etanol 96° v/v PSR-Codex, de pureza 96,0-96,6 %, en botella de 2,5 L, distribuido por Panreac;
 - Disolución de ácido clorhídrico en agua de concentración 0,5 N;
 - Disolución de fenolftaleína en metanol de 96 %. Fenolftaleína, PRS, en bote de 100 g, distribuido por Panreac. Metanol absoluto de 99,5 % de pureza, PS, en garrafa de 10 L, distribuido por Panreac.
- **Humedad**
 - Metanol para la valoración Karl Fischer, RE, en botella de 1 L, distribuido por Panreac;
 - Hydranal®-5 Composite, en botella de 1 L, distribuido por Fluka Analytical.

2.6.2. Instrumentación y condiciones analíticas

El equipo analítico utilizado para la determinación cualitativa y cuantitativa de los esteres metílicos en las muestras consta de un cromatógrafo de gases provisto de un detector de ionización de llama (FID) y un integrador. El cromatógrafo empleado es un VARIAN 3900, dotado de una columna capilar VARIAN CP9080 y sistema de inyección automática (figura 2.9). Las características de la columna se muestran en la tabla 2.7. El análisis de cada muestra dura 40 minutos. Las condiciones cromatográficas empleadas y el Split Ratio utilizado, que fue variable, se muestran en las tablas 2.8 y 2.9.

Para la inyección de las muestras en el cromatógrafo, se introducen cerca de 0,0500 g de la muestra en un vial de vidrio y se mezclan con 1 mL de patrón interno de

concentración conocida. La mezcla se homogeniza y se coloca el vial en el carrusel del cromatógrafo para efectuar la inyección automática. En volumen de inyección fue de 1 μL .



Figura 2.9 - Cromatógrafo

Tabla 2.7 - Características de la columna cromatográfica

Características	Descripción
Longitud	30 m
Diámetro interno	0,32 mm
Espesor de película	0,25 μm
Temperatura máxima	260 $^{\circ}\text{C}$

Tabla 2.8 - Condiciones cromatográficas

Programa de temperaturas		Gas portador:	Helio
Temp. columna:		Gas auxiliar:	Nitrógeno
23,5 minutos	200 $^{\circ}\text{C}$	Gas combustible:	Hidrógeno
1 minuto	40 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$	Gas comburente:	Aire sintético
14 minutos	240 $^{\circ}\text{C}$	Caudal total portador:	28 $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$
Temp. inyector:	270 $^{\circ}\text{C}$	Caudal aire:	300 $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$
Temp. detector:	300 $^{\circ}\text{C}$	Caudal hidrógeno:	30 $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$

Tabla 2.9 - Split Ratio a lo largo del tiempo de análisis

Tiempo	Split Ratio
Inicial	10
0 – 1 min	100
1 – 5 min	60
5 – 40 min	10

El calibrado del cromatógrafo se lleva a cabo mediante la técnica del patrón interno. De esta forma es posible obtener para cada uno de los ésteres metílicos la recta de

calibrado, que relaciona la concentración de cada uno de ellos con la señal cromatográfica, es decir, con el área de cada una de los picos cromatográficos. Procediendo de esta forma, se llega a la expresión [2.1] o [2.2].

$$\frac{m_E}{m} = \frac{A_E}{A_{Pi}} \cdot \frac{C_{Pi}}{V_{Pi}} \quad [2.1]$$

$$C_E = \frac{A_E}{A_{Pi}} \cdot \frac{C_{Pi}}{V_{Pi}} \quad [2.2]$$

siendo:

m_E el peso de cada éster metílico en estudio, en g;

C_{Pi} la concentración del patrón interno, en $\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$;

V_{Pi} el volumen del patrón interno, en mL;

A_E la señal del éster metílico en estudio en forma de área;

A_{Pi} la señal del patrón interno en forma de área;

n_i la pendiente de la recta que relaciona el cociente de masas con el cociente de áreas, para cada éster con respecto al patrón interno;

C_E la concentración del éster metílico en estudio, en $\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$;

m_i la pendiente de la recta que relaciona la relación de concentraciones del éster analizado y el patrón interno con la relación de señales de ambos.

Con el valor de la pendiente obtenida para cada éster metílico, la concentración de patrón interno y las señales se obtiene la concentración de cada uno de los ésteres mediante la ecuación [2.3]. Para conocer el porcentaje total de ésteres metílicos del biodiesel se utiliza la expresión [2.4] o [2.5].

$$C_E = \frac{A_E}{A_{Pi}} \cdot \frac{C_{Pi}}{V_{Pi}} \quad [2.3]$$

$$\% m/m = \frac{m_E}{m} \cdot 100 \quad [2.4]$$

$$d_{BD} = \frac{m}{V} \quad [2.5]$$

siendo:

m_E/m el contenido en peso de cada uno de los ésteres metílicos;

m el peso de la muestra;

$\% m/m$ el porcentaje total de ésteres metílicos del biodiesel;

d_{BD} la densidad del biodiesel analizado, en $\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$.

2.7. DETERMINACIÓN DE PROPIEDADES DEL BIODIESEL

2.7.1. Densidad

Para la determinación de la densidad se utilizan matraces de 5 mL. Por diferencia de pesada se calcula la masa de biodiesel contenida en el interior de dichos matraces lo que, junto con el volumen, proporciona la densidad. Por otra parte, conociendo la temperatura a la cual se ha efectuado la determinación, es posible conocer la densidad a 15 °C (valor normalizado) mediante la correlación del apéndice C de la norma EN 14214 (expresión [2.6]):

[2.6]

siendo:

ρ_{15} la densidad a 15 °C en $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$;

ρ_T la densidad a una temperatura T (°C) en $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$.

Para poder utilizar la anterior correlación es necesario que la temperatura T , a la que se hecho la medida de la densidad, esté comprendida entre 20 y 40 °C.

2.7.2. Viscosidad

La determinación de la viscosidad se ha realizado mediante dos métodos: utilizando el viscosímetro de Ostwald (de acuerdo con la norma UNE EN ISO 3104 [1]) para viscosidades de 7 a 35 cSt, y utilizando el viscosímetro de rotación de Brookfield para viscosidades superiores. El viscosímetro de Ostwald (figura 2.10) es un instrumento de vidrio cuyo fundamento consiste en medir el tiempo que tarda un volumen de un líquido, contenido entre dos enrases, en pasar por un capilar, sólo por la acción de la gravedad. La medida debe realizarse a 40 °C, para eso se introduce el viscosímetro en un baño termostático a dicha temperatura. La viscosidad cinemática es directamente proporcional al tiempo que tarda en caer el líquido (expresión [2.7]).

[2.7]

siendo:

μ la viscosidad cinemática en cSt;

t el tiempo en segundos;

K la constante del viscosímetro.

El procedimiento para llevar a cabo la medición consta de las etapas que se indican a continuación:

- En primer lugar se procede al llenado del viscosímetro con el biodiesel, para ello se invierte el instrumento introduciendo el ramal de menor diámetro en un vaso que contiene el líquido;
- Sobre el ramal de mayor diámetro se ejerce una succión y el líquido comienza a ascender. Una vez que el líquido ha sobrepasado las dos marcas se para la succión y se vuelve a invertir el instrumento;
- El viscosímetro se introduce en un baño de agua a 40 °C. Una vez que ha transcurrido un tiempo suficiente que permita al biodiesel alcanzar dicha temperatura, se aplica una succión por el ramal de menor diámetro hasta que supere la marca superior;
- Cuando el líquido comience a caer libremente y alcance la primera marca se pone en marcha el cronómetro. El cronómetro se parará cuando el nivel del líquido llegue a la segunda marca. En cada determinación de la viscosidad se realizan dos mediciones tomándose el valor medio de ambas.

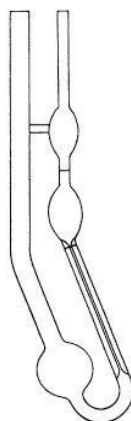


Figura 2.10 - Viscosímetro de Ostwald [2]

Por otro lado, el viscosímetro de rotación de Brookfield (figura 2.11), mide la viscosidad captando el par de torsión necesario para hacer girar a velocidad constante un husillo inmerso en la muestra de fluido.



Figura 2. 11 - Viscosímetro de rotación de Brookfield

Dicho husillo tiene forma cilíndrica con el extremo inferior acabado en cono y va a girar en el interior de un recipiente cilíndrico que contendrá 10 mL del fluido de ensayo. A su vez este recipiente se encuentra termostatzado gracias a la camisa que lo envuelve. La temperatura a la cual se van a realizar las medida es de 40 °C.

Una vez que el biodiesel se encuentra en el recipiente a la temperatura de 40 °C, se selecciona una velocidad de giro generalmente 30 rpm y se ajusta a 0 el medidor. Posteriormente se conecta el motor y cuando la medida se estabilice se anota el valor del display. Este valor se multiplica por un factor de corrección según la velocidad de giro seleccionada. De este modo se obtiene la viscosidad dinámica en centipoises (cp). Es usual proporcionar el dato de viscosidad cinemática en centiStokes ($1 \text{ cSt} = 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$) en lugar de viscosidad dinámica en centipoises ($1 \text{ cp} = 10^{-2} \text{ g/cm}\cdot\text{s}$). Para pasar de un valor a otro basta dividir la viscosidad dinámica (en cp) por la densidad a 15 °C (en g/mL) (expresión [2.8]).

[2.8]

2.7.3. Humedad

La determinación de la humedad se ha realizado mediante el equipo Metrohm 870 KF Titrino Plus que se muestra en la figura 2.12. Este equipo emplea el método de la valoración de Karl Fischer (de acuerdo con la norma UNE-EN ISO 12937 [3]).

La valoración se basa en la oxidación de dióxido de azufre por yodo en presencia de agua, de un alcohol de cadena corta ($\text{R}'=\text{CH}_3 - \text{C}_2\text{H}_5$) y una base orgánica (RN).

El equipo del que se dispone trabaja con reactivos específicos, Hydranal®-Composite, que es piridina libre, y metanol para valoración de Karl Fischer, que permiten la disolución de I_2 y SO_2 . Las reacciones de Karl Fischer son las que se muestran a continuación:

[2.9]

[2.10]

Siendo la reacción global:

[2.11]

La muestra se añade en una cubeta con los reactivos previamente acondicionados y automáticamente se realiza una valoración volumétrica utilizando como técnica de

análisis la conductimetría. La humedad que se obtiene se expresa en % en peso, gramos de agua por cada cien gramos de muestra.



Figura 2.12 - Equipo de análisis de humedad [4]

2.7.4. Índice de saponificación

El índice de saponificación se expresa como el peso, en mg, de KOH necesario para saponificar (hidrolizar un éster para dar el alcohol y la sal potásica del ácido graso correspondiente) 1 g de muestra (ecuación [2.12]).

[2.12]

La determinación consiste en calentar un exceso de KOH con un peso conocido de la muestra hasta que la saponificación sea completa y valorar el exceso que no reacciona con HCl normalizado. El procedimiento consta de las siguientes etapas:

- Se pesan cerca de 2 g de muestra en un matraz Erlenmeyer de 250 mL.
- Se agregan 25 mL exactos de KOH 0,5 N normalizado.
- Se calienta durante 1 h a ebullición, adaptando un refrigerante por el cual circula agua.
- Se retira de la fuente de calor y se agregan 4 o 5 gotas de fenolftaleína.
- Se valora la solución, todavía caliente, con HCl 0,5 N normalizado.
- Se repite el proceso con una muestra en blanco.

La expresión que permite calcular el índice de saponificación es la siguiente:

[2.13]

siendo:

M_{KOH} el peso molecular del KOH;

N_{HCl} la normalidad de la disolución de HCl;

m_{B} la masa de biodiesel en gramos;

V_{b} el volumen en mL de disolución de HCl gastados en la valoración del blanco;

V_{m} el volumen en mL de disolución de HCl gastados en la valoración de la muestra.

2.7.5. Índice de yodo

El índice de yodo es una medida de las insaturaciones de grasas y aceites y se expresa en tanto por ciento en masa de yodo absorbido por una masa de la muestra. Será tanto mayor cuanto mayor sea el número de dobles enlaces por unidad de grasa o aceite.

El yodo por sí mismo no reacciona con los dobles enlaces. En su lugar se utilizan bromo o halógenos mixtos como ICl o IBr. El método recibe distintos nombres dependiendo del reactivo empleado. El método utilizado en el desarrollo de este proyecto ha sido el método Hanus (ecuaciones [2.14] a [2.16]. En este método la muestra se hace reaccionar con monobromuro de yodo en exceso. La cantidad de monobromuro que no se adiciona a los dobles enlaces oxida una disolución de yoduro a yodo y éste se determina por valoración, con una disolución de tiosulfato sódico. La reacción de adición se lleva a cabo en oscuridad para evitar que se produzcan reacciones laterales de radicales inducidas por la luz (y, con ello, un gasto aparente de halógeno mayor).

[2.14]

[2.15]

[2.16]

Dado que el reactivo halogenante (reactivo de Hanus) va preparado en acético glacial y es de concentración aproximada y variable, deberá hacerse siempre un ensayo en blanco para calcular su equivalencia en yodo.

El procedimiento para la determinación del índice de yodo es el siguiente:

- Se pesan cerca de 0,25 a 0,30 g de biodiesel en un matraz Erlenmeyer.
- Se añaden 10 mL de CCl_4 y se agita.
- Se adicionan 25 mL de Reactivo de Hanus y se agita de nuevo.
- Se tapa el matraz y se deja a oscuras durante una hora.
- Se adicionan 20 mL de disolución de yoduro de potasio $0,1 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ en agua y 100 mL de agua destilada.
- Se valoran con tiosulfato de sódico 0,25 N en agua.

Como indicador se emplea almidón. Se añaden 4 o 5 gotas de indicador casi al final de la valoración. La aproximación al punto final se observa ya que el yodo es autoindicador, no obstante el almidón da mayor precisión.

De las ecuaciones siguientes se deduce la expresión que permite calcular el índice de yodo.

$$- \quad [2.17]$$

$$- \quad [2.18]$$

$$- \quad - \quad - \quad [2.19]$$

$$\frac{-}{-} \quad \frac{-}{-} \quad [2.20]$$

siendo:

V_b el volumen, en mL, de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ gastado en la valoración del blanco;

V_m el volumen, en mL, de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ gastado en la valoración de la muestra;

m la masa de biodiesel en gramos;

la masa molecular del I_2 en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$;

la concentración molar de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

2.7.6. Índice de acidez

Los aceites y grasas presentan de forma natural acidez libre, es decir, ácidos grasos no combinados, debido a la hidrólisis de alguno de los triglicéridos. Esta acidez se mide con el índice de acidez, que se define como el número de miligramos de hidróxido de potasio que se requieren para neutralizar los ácidos grasos libres contenidos en 1 g de muestra. El método consiste en la disolución de la muestra en una mezcla de disolventes y la valoración de los ácidos grasos libres mediante una solución de hidróxido de potasio comercial (de acuerdo con la norma UNE-EN 14104 [5]).

El procedimiento utilizado para la determinación del índice de acidez es el siguiente:

- Se añaden 25 mL de etanol de 96º en un vaso de precipitados de 250 mL.
- Se añaden 25 mL de éter dietílico y 2 o 3 gotas de fenolftaleína.
- Se valora con KOH 0,1 N comercial.
- Con una precisión de $\pm 0,01$ g se pesan en torno a 8 g de muestra añadiéndolos sobre el vaso de precipitados que contiene la anterior.
- Se valora con KOH 0,1 N comercial.

Se realizan dos determinaciones. El índice de acidez será la media de los dos valores obtenidos que están dados por la siguiente expresión:

[2.21]

siendo:

M_{KOH} el peso molecular del KOH en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$;

N_{KOH} la normalidad de la disolución de KOH utilizada para valorar;

m la masa de biodiesel en gramos;

V_{KOH} el volumen en mL, de disolución de KOH comercial gastado en la valoración.

2.7.7. Número de acidez

El número de acidez es el tanto por ciento en masa de ácidos grasos libres, expresados como ácido oleico, en la muestra.

El número de acidez se determina a partir del índice de acidez según la expresión:

[2.22]

2.7.8. Punto de inflamación y combustión

El punto de inflamación es la temperatura en la que una llama provoca la inflamación de los vapores emitidos por encima de la superficie de un combustible. El punto de combustión es la temperatura en la que una llama provoca la inflamación de un combustible, permaneciendo visible la inflamación durante al menos cinco segundos. Para la determinación de estas propiedades se emplea el método Cleveland en vaso abierto, que aparece en la norma UNE-EN ISO 2598 [6] y que consta de los siguientes pasos:

- Se llevan 74 mL de biodiesel al vaso abierto, hasta cubrir el enrase del vaso.
- Se enciende el mechero adosado.
- Se conecta la calefacción. La velocidad de calentamiento varía en función de la cercanía a la temperatura esperada de inflamación.
- A intervalos de temperaturas de 1 °C se realiza un barrido con la llama del mechero por la superficie del combustible. Es muy importante la ausencia de corrientes de aire.
- Se anotan las temperaturas de inflamación y combustión y se corta la combustión por asfixia.

2.7.9. Temperatura del 50% de destilado

La temperatura correspondiente al 50% de destilado es un parámetro utilizado para la determinación del índice de cetano en los combustibles que se utilizan en los motores diesel. La determinación se lleva a cabo en una instalación de destilación colocada dentro de una campana de gases y constituida por: un matraz de destilación de 250 mL, un refrigerante, una probeta de 100 mL, un horno con selector de velocidad de calentamiento y un termómetro (figura 2.13).

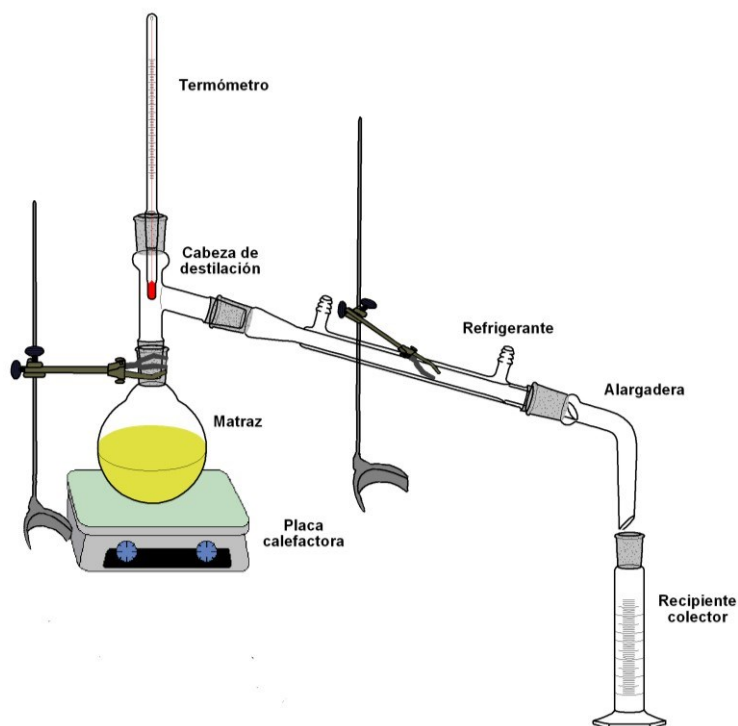


Figura 2.13 - Esquema general de la instalación de destilación

El procedimiento experimental se rige por la norma UNE 51-011-81 y consta de las siguientes etapas:

- Se colocan 100 mL de biodiesel en el matraz de destilación.
- Se verifican las uniones y se aseguran con silicona.
- Se abre la llave del fluido refrigerante.
- Se conecta la calefacción.
- Se anota la temperatura de destilación cuando el destilado ha llegado a 50 mL; esta temperatura corresponde al 50% de destilado.

2.7.10. Índice de cetano

El índice de cetano mide la facilidad de inflamación de un combustible para un motor diesel. El comportamiento del combustible se compara con el de dos hidrocarburos puros elegidos como referencia, el n-cetano o hexadecano, al que se le

atribuye el número de cetano cien y el α -metilnaftaleno que recibe el número cero. La medida normalizada del número de cetano se efectúa en un motor diseñado para ello (norma ASTM D613 y la norma EN ISO 5165) y a partir del número se obtiene el índice de cetano. Sin embargo, existen correlaciones como la incluida en la norma que muestran como determinar el índice de cetano, directamente, a partir de la temperatura del 50% de destilado y de la densidad a 15 °C del combustible.

En el presente trabajo se utilizará la correlación indicada para la determinación del índice de cetano del biodiesel [7, 8]:

[2.23]

siendo:

ρ_{15} la densidad a 15 °C en $\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$;

$T_{50\%}$ la temperatura del 50 % de destilado en °C.

2.7.11. Punto de obstrucción de filtro en frío

El punto de obstrucción de filtro (POFF) en frío se define como la temperatura más baja a la cual un volumen determinado de combustible deja de superar, en un tiempo definido, un filtro normalizado. La instalación experimental a emplear es la que se describe en la norma EN 116 [9] y se esquematiza en la figura 2.14.

El procedimiento experimental seguido consta de las siguientes etapas:

- Se coloca el anillo aislante en el fondo de la camisa situada en el interior de un baño refrigerado.
- Se enrasa el tubo de ensayo con la muestra de biodiesel (45 mL).
- Se tapa el tubo con el tapón con pipeta, unidad de filtrado y termómetros incorporados.
- Se introduce el conjunto en un baño termostático con posibilidad de refrigeración.
- Se conecta la pipeta a un sistema de vacío.
- Cada descenso de un grado centígrado de la temperatura del biodiesel se conecta la bomba produciéndose una caída de presión de 200 mm de agua que aspira la muestra a través del filtro. En ese momento se pone en marcha el cronómetro y se detiene cuando el líquido llega al enrase superior.
- Se detiene el vacío.
- Este proceso (pasos 6 - 7) se repite hasta que el tiempo necesario para que el líquido llegue al enrase superior sea superior a un minuto. La temperatura correspondiente a ese tiempo es el punto de obstrucción de filtro en frío.

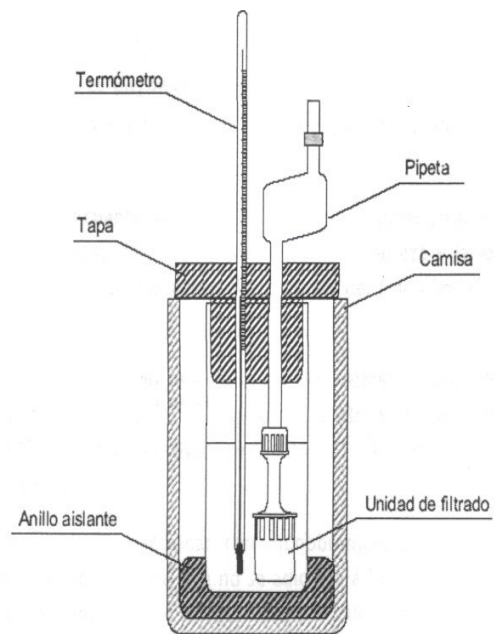


Figura 2.14 - Instalación experimental de determinación del punto de obstrucción de filtro en frío [10]

2.8. EXPERIMENTOS REALIZADOS Y CONDICIONES EXPERIMENTALES EMPLEADAS

Tabla 2.1.A - Experimentos efectuados con catalizadores heterogéneos

Exp. Nº	Rel. Molar MeOH:aceite	% catalizador	Vel. Agit., rpm	Temp., °C	% Impregnación
1	6:1	1,5	700	65	2,0
2	6:1	1,5	700	65	5,0
3	6:1	1,5	700	65	7,5
4	6:1	1,5	700	65	10,0
5	6:1	0,5	700	65	10,0
6	6:1	1,0	700	65	10,0
7	6:1	2,0	700	65	10,0
8	6:1	2,5	700	65	10,0
9	6:1	5,0	700	65	10,0
10	6:1	1,0	500	65	10,0
11	6:1	1,0	900	65	10,0
12	6:1	1,0	1100	65	10,0
13	6:1	1,0	900	60	10,0
14	6:1	1,0	900	55	10,0
15	6:1	1,0	900	50	10,0
16	6:1	1,0	900	45	10,0
17	6:1	1,0	900	40	10,0
18	9:1	1,0	900	65	10,0
19	12:1	1,0	900	65	10,0
20	6:1	1,5	900	65	10,0

Tabla 2.1.B - Experimentos de catálisis heterogénea. Reutilización Catalizador^a

Experimento Nº	Solvente utilizado
21	Ninguno
22	Éter de petróleo (40-60 °C)
23	Agua
24	Metanol
25	Acetona

a) Condiciones de reacción: 1% de catalizador, 900 rpm, 65 °C, 6:1 Metanol:aceite, 10% impregnación

Tabla 2.1.C - Experimentos de catálisis heterogénea. Lixiviación Catalizador^a

Exp. Nº	Características
26	Mezcla del catalizador con metanol, filtración y utilización del filtrado como alcohol y catalizador de una reacción de transesterificación
27	Mezcla del catalizador con el aceite, filtración y utilización del filtrado como aceite y catalizador de una reacción de transesterificación

a) Condiciones de reacción: 1% de catalizador, 900 rpm, 65 °C, 6:1 Metanol:aceite, 10% impregnación

Tabla 2.2 - Experimentos efectuados en condiciones sub-críticas

Exp. Nº	Rel. Molar MeOH:aceite	% catalizador	Temp., °C	Presión, bar
28	24:1	1,0, KOH	100	2,0
29	24:1	1,0, KOH	150	10,0
30	24:1	1,0, KOH	180	20,0
31	12:1	1,0, KOH	100	2,0
32	12:1	1,0, KOH	150	10,0
33	6:1	1,0, KOH	100	2,0
34	9:1	1,0, KOH	100	2,0
35	9:1	0,7, KOH	100	2,0
36	9:1	0,5, KOH	100	2,0
37	12:1	0,7, KOH	100	2,0
38	12:1	0,5, KOH	100	2,0
39	12:1	0,3, KOH	100	2,0
40	24:1	0,5, KOH	150	10,0
41	24:1	0,1, KOH	150	10,0
42	12:1	0,7, Ba(OH) ₂	100	2,0
43	12:1	0,7, LiOH	100	2,0
44	12:1	0,3, ácido p-TS	100	2,0
45	12:1	0,7, ácido p-TS	100	2,0
46	12:1	1,0, ácido p-TS	100	2,0
47	12:1	1,5, ácido p-TS	100	2,0
48	12:1	0,7, ZnCl ₂	100	3,0
49	12:1	0,7, AlCl ₃	100	3,0
50	12:1	0,7, BF ₃	100	3,0
51	12:1	0,7, KOH MeOH:hexano: 1:0,3	100	3,0
52	12:1	0,7, KOH MeOH:hexano: 1:0,5	100	4,0
53	12:1	0,7, KOH MeOH:hexano: 1:0,7	100	4,0
54 (soja)	24:1	1,0, KOH	150	10,0
55 (girasol)	24:1	1,0, KOH	150	10,0

Tabla 2.4 - Experimentos efectuados empleando co-solventes

Exp. Nº	Rel. Molar MeOH:aceite	% catalizador	Co-solvente, Rel. Molar MeOH:co- solvente	Temp., °C	Vel. agitación, rpm
56	12:1	KOH, 1,0	EDE, 1:1	30	700
57	9:1	KOH, 1,0	EDE, 1:1	30	700
58	6:1	KOH, 1,0	EDE, 1:1	30	700
59	9:1	KOH, 0,7	EDE, 1:1	30	700
60	9:1	KOH, 0,5	EDE, 1:1	30	700
61	9:1	KOH, 0,7	ningún	30	700
62	9:1	KOH, 0,7	EDE, 1:0,5	30	700
63	9:1	KOH, 0,7	EDE, 1:1,5	30	700
64	9:1	KOH, 0,7	EDE, 1:2	30	700
65	9:1	KOH, 0,7	EDE, 1:1	30	500
66	9:1	KOH, 0,7	EDE, 1:1	30	900
67	9:1	KOH, 0,7	EDE, 1:1	30	1100
68	9:1	KOH, 0,7	EDE, 1:1	40	700
69	9:1	KOH, 0,7	EDE, 1:1	35	700
70	9:1	KOH, 0,7	EDE, 1:1	27	700
71	9:1	KOH, 0,7	EDE, 1:1	20	700
72	9:1	Ba(OH) ₂ , 0,7	EDE, 1:1	30	700
73	9:1	LiOH, 0,7	EDE, 1:1	30	700
74	9:1	Ácido p-TS, 0,7	EDE, 1:1	30	700
75	9:1	ZnCl ₂ , 0,7	EDE, 1:1	30	700
76	9:1	AlCl ₃ , 0,7	EDE, 1:1	30	700
77	9:1	BF ₃ , 0,7	EDE, 1:1	30	700
78	9:1	KOH, 0,7	EtBM, 1:1	30	700
79	9:1	KOH, 0,7	EDIP, 1:1	30	700
80	9:1	KOH, 0,7	EDB, 1:1	30	700
81	9:1	KOH, 0,7	THF, 1:1	30	700
82	9:1	KOH, 0,7	Acetona, 1:1	30	700

Tabla 2.5 - Experimentos efectuados utilizando un baño de ultrasonido

Exp. Nº	Rel. Molar MeOH:aceite	% catalizador	Frecuencia/potencia	t, min
83	6:1	1,0	45/100	60
84	6:1	1,0	25/100	60
85	6:1	1,0	45/100	90
86	6:1	1,0	25/100	90
87	6:1	1,0	45/80	60
88	6:1	0,7	45/80	60
89	6:1	0,5	45/80	60
90	6:1	0,3	45/80	60
91	6:1	1,0	45/80	90
92	6:1	1,0	25/80	60
93	6:1	0,7	25/80	60
94	6:1	0,5	25/80	60
95	6:1	0,3	25/80	60
96	6:1	0,7	45/100	60
97	6:1	0,7	45/60	60
98	6:1	0,7	45/40	60
99	6:1	1,0	45/50	90
100	6:1	1,0	45/30	90
101	12:1	0,7	45/80	60
102	9:1	0,7	45/80	60
103	3:1	0,7	45/80	60
104	9:1	1,0	45/80	60
105	3:1	1,0	45/100	90
106	9:1	1,0	25/80	60

Tabla 2.6 - Experimentos efectuados utilizando una sonda de ultrasonido

Exp. Nº	Rel. Molar MeOH:aceite	% catalizador	Potencia, %	Temp. _{Max} °C
107	9:1	0,7	20	49
108	9:1	0,7	40	55
109	9:1	0,7	60	67
110	9:1	0,7	80	70
111	9:1	0,7	100	70
112	9:1	0,3	100	66
113	9:1	0,5	100	70
114	9:1	1,0	100	70
115	3:1	0,7	100	95
116	6:1	0,7	100	75
117	12:1	0,7	100	70
118	9:1	0,7	40	40

2.9. BIBLIOGRAFÍA

- [1] - UNE-EN-ISO3104, *Productos petrolíferos. Líquidos transparentes y opacos. Determinación de la viscosidad cinemática y cálculo de la viscosidad dinámica*. 1996.
- [2] - http://mazinger.sisib.uchile.cl/repositorio/ap/ciencias_quimicas_y_farmaceuticas/ap-fisquim-farm12/c18.html, (22/11/2011).
- [3] - UNE-EN-ISO12937, *Productos petrolíferos. Determinación de agua. Metodo de Karl Fischer por valoración coulombimétrica*. 2001.
- [4] - <http://www.gomensoro.net/metrohm/44-equiposmetrohm/259-870>, (22/11/2011)
- [5] - UNE-EN-14104, *Productos derivados de aceites y grasas. Ésteres metílicos de ácidos grasos. Determinación del índice de acidez*. 2003.
- [6] - UNE-EN-ISO2592, *Determinación de los puntos de inflamación y de combustión. Método de Cleveland en vaso abierto*. 2002.
- [7] - O'Connor, C. T., Forrester, R. D., Scurrall, M. S., *Cetane number determination of synthetic diesel fuels*. Fuel, 1992. **71**: p. 1323-1327.
- [8] - Krisnangkura, K., *A simple method for estimation of cetane index of vegetable oil methyl esters*. J. Am. Oil Chem. Soc. , 1986. **63**: p. 552-553.
- [9] - EN116, *Determinación del punto de obstrucción de filtros en frío para combustibles de motores diesel y calefacciones*. 1985.
- [10] - UNE-EN 116 (UNE 51-117-85): *Gasóleos de automoción y de calefacción: Determinación del punto de obstrucción de filtros en frío* (1998).

CAPÍTULO 3. RESULTADOS

3.1. MATERIA PRIMA

Las materias primas utilizadas en el presente proyecto fueron aceite de colza y aceite de ricino. También, a efectos comparativos, se utilizó aceite de girasol y aceite de soja. Los aceites de colza y soja fueron suministrados por el Centro de Investigación “La Orden- Valdesequera”, Sección de Cultivos no Alimentarios, que es un centro dedicado a investigaciones agronómicas y depende de la Junta de Extremadura. El aceite de ricino ha sido proporcionado por la casa comercial Interfac y, finalmente, el aceite de girasol fue adquirido en centros comerciales (supermercados), siendo, por tanto, un típico aceite de consumo. Estos aceites han sido caracterizados midiendo su densidad, viscosidad, índice de acidez e índice de yodo. En la tabla 3.1 se muestran estos valores.

Tabla 3.1 - Propiedades de los aceites utilizados como materia prima

Propiedades del aceite	Colza	Ricino	Soja	Girasol
Densidad a 15 °C, kg·m ⁻³	906,2	961,2	909,8	916,6
Viscosidad a 40 °C, cSt	36,3	258,0	31,5	34,8
Humedad, %	0,8	0,5	0,7	0,4
Índice de acidez, mg _{KOH} ·(g _{muestra}) ⁻¹	2,72	1,24	2,72	0,51
Índice de yodo, g _{I₂} ·(100g _{muestra}) ⁻¹	113,47	76,58	119,22	132,02
Índice de saponificación, mg _{KOH} ·(g _{muestra}) ⁻¹	194,71	173,97	183,37	183,45

3.2. TRANSESTERIFICACIÓN CON CATALIZADORES HETEROGÉNEOS

El objetivo principal de este apartado ha sido la obtención de biodiesel a partir de aceite de colza utilizando metanol como alcohol de transesterificación y potasio impregnado en óxido de calcio como catalizador. Se trató de efectuar una optimización del proceso y encontrar las mejores condiciones de reacción, es decir aquellas que conduzcan al mejor rendimiento en ésteres metílicos. Para ello se ha estudiado la influencia de diferentes variables sobre el proceso de transesterificación. Como se ha indicado, las variables estudiadas fueron, la cantidad de catalizador, el nivel o % de impregnación, la velocidad de agitación, la temperatura del medio de reacción y la relación molar metanol:aceite. Los intervalos de variabilidad y las condiciones de reacción se exponen en las tablas 2.1.A, 2.1.B y 2.1.C.

3.2.1. Influencia del porcentaje de impregnación del catalizador

La influencia de la cantidad de potasio impregnada en el soporte, CaO, se ha estudiado realizando cuatro experimentos (experimentos 1 a 4 de la tabla 2.1A) con concentraciones de nitrato de potasio comprendidas entre el 2% y el 10% en peso de catalizador respecto a la cantidad de óxido de calcio. Las demás condiciones de

reacción han sido: 700 rpm, 1,5 % en peso de catalizador, 65 °C y una relación molar metanol:aceite de 6:1. Los resultados obtenidos en este estudio se muestran en las tablas 3.2 a 3.5.

3.2.2. Influencia de la cantidad de catalizador

La influencia de la cantidad de catalizador, se ha estudiado realizando seis experimentos (experimentos 4 a 9 de la tabla 2.1A) con concentraciones de catalizador comprendidas entre 0,5, y 5,0 % en peso respecto a la cantidad inicial de aceite. Las demás condiciones de reacción han sido: 700 rpm, 10,0 % de impregnación, 65 °C y una relación molar metanol:aceite de 6:1.

El producto de reacción obtenido en el experimento nueve, efectuado con 5% de catalizador, ha sido muy difícil de procesar. Las operaciones básicas efectuadas como filtración del catalizador, separación de la glicerina y eliminación de metanol han sido complejas en su ejecución, probablemente debido a la gran cantidad de catalizador presente. Como consecuencia de lo anterior, y teniendo en cuenta que el producto final muy probablemente estaba contaminado con catalizador, glicerina y metanol, se ha optado por no considerar este experimento. Los resultados obtenidos en este estudio se muestran en las tablas 3.5 a 3.9.

3.2.3. Influencia de la velocidad de agitación

Para el estudio de la influencia de la velocidad de agitación se han llevado a cabo cuatro experimentos, utilizando velocidades de agitación de 500, 700, 900 y 1100 rpm, respectivamente (experimentos 4, 10, 11 y 12 de la tabla 2.1A). Las demás condiciones de reacción han sido: 1,5% de catalizador (con 10% de impregnación), 65 °C y una relación molar metanol:aceite de 6:1. Los resultados obtenidos en este estudio se muestran en las tablas 3.5 y 3.10 a 3.12.

3.2.4. Influencia de la temperatura de reacción

Aunque la temperatura habitual de la reacción de transesterificación es la correspondiente al punto de ebullición del alcohol que se utiliza, en este caso metanol, no existen inconvenientes para llevar a cabo este proceso a otras temperaturas. Para el estudio de la influencia de la temperatura de reacción se han llevado a cabo seis experimentos, empleando temperaturas de reacción comprendidas entre 40 y 65 °C (experimentos 11 y 13 a 17 de la tabla 2.1A). Las demás condiciones de reacción han sido: 900 rpm, 1,5% de catalizador (con 10% de impregnación) y una relación molar metanol:aceite de 6:1. Los resultados obtenidos en este estudio se muestran en las tablas 3.11, 3.13 a 3.17.

3.2.5. Influencia de la relación molar metanol:aceite

La influencia de la relación molar metanol:aceite se ha analizado mediante tres experimentos variando esta relación en 9:1, 12:1 y 6:1 (experimentos 11, 18 y 19 de la tabla 2.1A). Las demás condiciones de reacción han sido: 900 rpm, 1,5% de catalizador (con 10% de impregnación) y 65 °C. Los resultados obtenidos en este estudio se muestran en las tablas 3.11, 3.18 y 3.19.

3.2.6. Influencia de la velocidad de agitación y cantidad de catalizador

Dado que el estudio de la influencia del porcentaje de impregnación y de la cantidad de catalizador se realizaron con una velocidad de agitación de 700 rpm y los restantes estudios (temperatura y relación molar metanol:aceite) se realizaron a 900 rpm, se ha considerado oportuno efectuar un experimento adicional (experimento 20 de la tabla 2.1A) en el que, operando a 900 rpm, se elevó la cantidad de catalizador para verificar si con ello aumentaba el rendimiento de la reacción. Los resultados correspondientes se muestran en la tabla 3.20.

3.2.7. Estudio de la reutilización del catalizador

Como ha sido referido anteriormente, una de las ventajas del uso de catalizadores heterogéneos, es que estos pueden ser reutilizados, ya que no se consumen durante el proceso de producción, mientras que en el caso homogéneo es necesario catalizador fresco para cada producción.

En este trabajo se han efectuado experimentos de reutilización del catalizador en diferentes situaciones. Así se ha reutilizado catalizador sin efectuar sobre él operación alguna, es decir, tal como se obtenía después de llevar a cabo la filtración. También se han efectuado experimentos lavando el catalizador con diferentes solventes. En este sentido se ha utilizado agua, éter de petróleo, metanol y acetona como solventes (experimentos 21 a 25 de la tabla 2.1B). Sin embargo, desafortunadamente, en ninguna de las reacciones se obtiene conversión, lo que indica que durante la primera reacción de transesterificación el catalizador pierde su actividad.

3.2.8. Estudio de la lixiviación del catalizador

La lixiviación de un catalizador heterogéneo se produce al disolverse el catalizador en el medio de reacción. En la producción de biodiesel, el catalizador, o parte del mismo, puede disolverse en el alcohol que se utiliza en la reacción de transesterificación. Una opción para comprobar si el catalizador se lixivia en el alcohol consiste en mezclar el catalizador con el alcohol un tiempo igual al de reacción, a la temperatura de reacción, filtrar la mezcla y utilizar el filtrado como alcohol y

catalizador de una reacción de transesterificación. En función de la conversión alcanzada la lixiviación será mayor o menor [1].

Para estudiar la lixiviación del catalizador empleado se efectuaron dos experimentos (experimentos 26 y 27 de la tabla 2.1C), el primero para estudiar la lixiviación del catalizador en el metanol y, el segundo, para estudiar la lixiviación del catalizador en el aceite. En los dos experimentos efectuados no se obtuvo conversión del aceite en biodiesel. Así pues, debe concluirse que en el proceso de transesterificación, en las condiciones en que se lleva a cabo en este trabajo, no se produce lixiviación del catalizador.

Tabla 3.2 - Experimento Nº 1

Características Generales del Experimento									
Catalizador					KNO ₃ sobre CaO				
Impregnación catalizador, %					2,0				
Concentración catalizador, %					1,5				
Relación molar MeOH:aceite					6:1				
Velocidad de agitación, rpm					700				
Temperatura de reacción, °C					65				
Aceite					Colza				
Propiedades finales del biodiesel									
Porcentaje final de ésteres metílicos, %					78,4				
Densidad a 15 °C, kg.m ⁻³					868,1				
Viscosidad a 40 °C, cSt					4,3				
Índice de acidez, mg _{KOH} ·(g _{muestra}) ⁻¹					0,25				
Índice de yodo, g _{I₂} ·(100g _{muestra}) ⁻¹					104,7				
Índice de saponificación, mg _{KOH} ·(g _{muestra}) ⁻¹					195,5				
Índice de cetano					49,9				
POFF, °C					-8				
Evolución de la concentración de ésteres metílicos, g/mL									
t, min	15	30	45	60	90	120	150	180	Final
Palmitato	0,0000	0,0006	0,0037	0,0069	0,0234	0,0295	0,0318	0,0343	0,0330
Palmitoleato	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0002	0,0002	0,0004
Estearato	0,0000	0,0000	0,0012	0,0024	0,0067	0,0074	0,0079	0,0089	0,0094
Oleato	0,0000	0,0079	0,0415	0,0820	0,2849	0,3720	0,3999	0,4353	0,4334
Linoleato	0,0000	0,0022	0,0125	0,0256	0,0940	0,1270	0,1367	0,1491	0,1332
Linolenato	0,0000	0,0008	0,0066	0,0131	0,0490	0,0663	0,0713	0,0776	0,0741
Erucato	0,0000	0,0000	0,0000	0,0002	0,0015	0,0023	0,0026	0,0020	0,0018
Total	0,0000	0,0115	0,0654	0,1302	0,4594	0,6046	0,6504	0,7070	0,6852
Total, % EM	0,00	1,33	7,53	14,99	52,92	69,64	74,92	81,44	78,94

Tabla 3.3 - Experimento N° 2

Características Generales del Experimento									
Catalizador					KNO ₃ sobre CaO				
Impregnación catalizador, %					5,0				
Concentración catalizador, %					1,5				
Relación molar MeOH:aceite					6:1				
Velocidad de agitación, rpm					700				
Temperatura de reacción, °C					65				
Aceite					Colza				
Propiedades finales del biodiesel									
Porcentaje final de ésteres metílicos, %					79,3				
Densidad a 15 °C, kg.m ⁻³					866,3				
Viscosidad a 40 °C, cSt					4,8				
Índice de acidez, mg _{KOH} ·(g _{muestra}) ⁻¹					0,27				
Índice de yodo, g _{I₂} ·(100g _{muestra}) ⁻¹					105,8				
Índice de saponificación, mg _{KOH} ·(g _{muestra}) ⁻¹					198,1				
Índice de cetano					50,1				
POFF, °C					-8				
Evolución de la concentración de ésteres metílicos, g/mL									
t, min	15	30	45	60	90	120	150	180	Final
Palmitato	0,0000	0,0011	0,0027	0,0060	0,0250	0,0310	0,0326	0,0319	0,0324
Palmitoleato	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0002	0,0003	0,0004	0,0005	0,0004
Estearato	0,0000	0,0004	0,0010	0,0022	0,0073	0,0087	0,0096	0,0102	0,0089
Oleato	0,0000	0,0128	0,0298	0,0719	0,3167	0,3905	0,4130	0,4048	0,4455
Linoleato	0,0000	0,0036	0,0090	0,0228	0,1075	0,1339	0,1422	0,1394	0,1286
Linolenato	0,0000	0,0019	0,0047	0,0108	0,0561	0,0697	0,0742	0,0728	0,0712
Erucato	0,0000	0,0000	0,0008	0,0066	0,0001	0,0097	0,0010	0,0099	0,0000
Total	0,0000	0,0199	0,0481	0,1205	0,5129	0,6438	0,6730	0,6696	0,6870
Total, % EM	0,00	2,30	5,55	13,91	59,20	74,32	77,69	77,29	79,30

Tabla 3.4 - Experimento N° 3

Características Generales del Experimento									
Catalizador					KNO ₃ sobre CaO				
Impregnación catalizador, %					7,5				
Concentración catalizador, %					1,5				
Relación molar MeOH:aceite					6:1				
Velocidad de agitación, rpm					700				
Temperatura de reacción, °C					65				
Aceite					Colza				
Propiedades finales del biodiesel									
Porcentaje final de ésteres metílicos, %					80,0				
Densidad a 15 °C, kg.m ⁻³					860,3				
Viscosidad a 40 °C, cSt					4,4				
Índice de acidez, mg _{KOH} ·(g _{muestra}) ⁻¹					0,27				
Índice de yodo, g _{I₂} ·(100g _{muestra}) ⁻¹					105,6				
Índice de saponificación, mg _{KOH} ·(g _{muestra}) ⁻¹					196,7				
Índice de cetano					50,4				
POFF, °C					-6				
Evolución de la concentración de ésteres metílicos, g/mL									
t, min	15	30	45	60	90	120	150	180	Final
Palmitato	0,0002	0,0044	0,0235	0,0256	0,0271	0,0276	0,0272	0,0262	0,0299
Palmitoleato	0,0000	0,0000	0,0003	0,0003	0,0005	0,0004	0,0005	0,0005	0,0009
Estearato	0,0000	0,0014	0,0064	0,0069	0,0076	0,0078	0,0080	0,0078	0,0124
Oleato	0,0033	0,0513	0,0299	0,3256	0,3445	0,3905	0,4071	0,4441	0,4289
Linoleato	0,0010	0,0160	0,1020	0,1113	0,1186	0,1211	0,1201	0,1158	0,1425
Linolenato	0,0003	0,0085	0,0531	0,0580	0,0622	0,0634	0,0621	0,0603	0,0696
Erucato	0,0000	0,0008	0,0003	0,0024	0,0063	0,0000	0,0026	0,0003	0,0093
Total	0,0049	0,0824	0,2154	0,5301	0,5668	0,6108	0,6276	0,6550	0,6935
Total, % EM	0,56	9,51	24,85	61,16	65,39	70,46	72,40	75,66	80,01

Tabla 3.5 - Experimento N° 4

Características Generales del Experimento									
Catalizador					KNO ₃ sobre CaO				
Impregnación catalizador, %					10,0				
Concentración catalizador, %					1,5				
Relación molar MeOH:aceite					6:1				
Velocidad de agitación, rpm					700				
Temperatura de reacción, °C					65				
Aceite					Colza				
Propiedades finales del biodiesel									
Porcentaje final de ésteres metílicos, %					81,2				
Densidad a 15 °C, kg.m ⁻³					866,8				
Viscosidad a 40 °C, cSt					4,5				
Índice de acidez, mg _{KOH} ·(g _{muestra}) ⁻¹					0,39				
Índice de yodo, g _{I₂} ·(100g _{muestra}) ⁻¹					103,6				
Índice de saponificación, mg _{KOH} ·(g _{muestra}) ⁻¹					195,3				
Índice de cetano					49,9				
POFF, °C					-6				
Evolución de la concentración de ésteres metílicos, g/mL									
t, min	15	30	45	60	90	120	150	180	Final
Palmitato	0,0000	0,0210	0,0308	0,0345	0,0356	0,0353	0,0349	0,0349	0,0330
Palmitoleato	0,0000	0,0004	0,0006	0,0004	0,0004	0,0004	0,0007	0,0006	0,0004
Estearato	0,0008	0,0076	0,0108	0,0097	0,0099	0,0092	0,0117	0,0113	0,0000
Oleato	0,0196	0,2603	0,3922	0,4355	0,4536	0,4491	0,4402	0,4429	0,4613
Linoleato	0,0062	0,0875	0,1351	0,1491	0,1554	0,1539	0,1524	0,1527	0,1346
Linolenato	0,0034	0,0460	0,0707	0,0784	0,0807	0,0798	0,0798	0,0799	0,0742
Erucato	0,0003	0,0013	0,0003	0,0105	0,0004	0,0002	0,0007	0,0006	0,0000
Total	0,0303	0,4241	0,6406	0,7181	0,7360	0,7278	0,7203	0,7229	0,7034
Total, % EM	3,49	48,92	73,90	82,84	84,91	83,96	83,10	83,40	81,15

Tabla 3.6 - Experimento N° 5

Características Generales del Experimento									
Catalizador					KNO ₃ sobre CaO				
Impregnación catalizador, %					10,0				
Concentración catalizador, %					0,5				
Relación molar MeOH:aceite					6:1				
Velocidad de agitación, rpm					700				
Temperatura de reacción, °C					65				
Aceite					Colza				
Propiedades finales del biodiesel									
Porcentaje final de ésteres metílicos, %					76,6				
Densidad a 15 °C, kg.m ⁻³					864,4				
Viscosidad a 40 °C, cSt					4,7				
Índice de acidez, mg _{KOH} ·(g _{muestra}) ⁻¹					0,45				
Índice de yodo, g _{I₂} ·(100g _{muestra}) ⁻¹					98,7				
Índice de saponificación, mg _{KOH} ·(g _{muestra}) ⁻¹					195,4				
Índice de cetano					50,3				
POFF, °C					-5				
Evolución de la concentración de ésteres metílicos, g/mL									
t, min	15	30	45	60	90	120	150	180	Final
Palmitato	0,0000	0,0003	0,0014	0,0038	0,0223	0,0299	0,0292	0,0311	0,0293
Palmitoleato	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0009
Estearato	0,0000	0,0000	0,0006	0,0012	0,0049	0,0060	0,0000	0,0000	0,0122
Oleato	0,0010	0,0025	0,0155	0,0432	0,2806	0,3787	0,4043	0,4023	0,4018
Linoleato	0,0003	0,0011	0,0046	0,0131	0,0936	0,1280	0,1261	0,1344	0,1405
Linolenato	0,0000	0,0003	0,0024	0,0067	0,0490	0,0667	0,0656	0,0702	0,0682
Erucato	0,0000	0,0000	0,0001	0,0007	0,0001	0,0020	0,0018	0,0001	0,0091
Total	0,0013	0,0042	0,0245	0,0687	0,4505	0,6113	0,6270	0,6382	0,6620
Total, % EM	0,15	0,49	2,83	7,95	52,12	70,72	72,54	73,83	76,59

Tabla 3.7 - Experimento N° 6

Características Generales del Experimento									
Catalizador					KNO ₃ sobre CaO				
Impregnación catalizador, %					10,0				
Concentración catalizador, %					1,0				
Relación molar MeOH:aceite					6:1				
Velocidad de agitación, rpm					700				
Temperatura de reacción, °C					65				
Aceite					Colza				
Propiedades finales del biodiesel									
Porcentaje final de ésteres metílicos, %					82,4				
Densidad a 15 °C, kg.m ⁻³					867,9				
Viscosidad a 40 °C, cSt					4,6				
Índice de acidez, mg _{KOH} ·(g _{muestra}) ⁻¹					0,34				
Índice de yodo, g _{I₂} ·(100g _{muestra}) ⁻¹					104,4				
Índice de saponificación, mg _{KOH} ·(g _{muestra}) ⁻¹					189,5				
Índice de cetano					50,1				
POFF, °C					-6				
Evolución de la concentración de ésteres metílicos, g/mL									
t, min	15	30	45	60	90	120	150	180	Final
Palmitato	0,0000	0,0025	0,0109	0,0267	0,0328	0,0368	0,0393	0,0352	0,0336
Palmitoleato	0,0000	0,0000	0,0000	0,0001	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0004
Estearato	0,0000	0,0009	0,0033	0,0066	0,0071	0,0000	0,0000	0,0000	0,0092
Oleato	0,0013	0,0306	0,1339	0,3358	0,4157	0,4229	0,4165	0,4430	0,4627
Linoleato	0,0003	0,0092	0,0433	0,1135	0,1413	0,1610	0,1729	0,1539	0,1346
Linolenato	0,0000	0,0047	0,0220	0,0587	0,0736	0,0828	0,0897	0,0795	0,0752
Erucato	0,0003	0,0000	0,0009	0,0018	0,0126	0,0187	0,0027	0,0024	0,0000
Total	0,0018	0,0479	0,2143	0,5431	0,6831	0,7224	0,7211	0,7139	0,7157
Total, % EM	0,21	5,52	24,69	62,58	78,70	83,23	83,09	82,26	82,37

Tabla 3.8 - Experimento N° 7

Características Generales del Experimento									
Catalizador					KNO ₃ sobre CaO				
Impregnación catalizador, %					10,0				
Concentración catalizador, %					2,0				
Relación molar MeOH:aceite					6:1				
Velocidad de agitación, rpm					700				
Temperatura de reacción, °C					65				
Aceite					Colza				
Propiedades finales del biodiesel									
Porcentaje final de ésteres metílicos, %					80,5				
Densidad a 15 °C, kg.m ⁻³					860,3				
Viscosidad a 40 °C, cSt					4,5				
Índice de acidez, mg _{KOH} ·(g _{muestra}) ⁻¹					0,28				
Índice de yodo, g _{I₂} ·(100g _{muestra}) ⁻¹					105,3				
Índice de saponificación, mg _{KOH} ·(g _{muestra}) ⁻¹					195,7				
Índice de cetano					50,1				
POFF, °C					-5				
Punto de inflamación, °C					198				
Punto de combustión, °C					203				
Evolución de la concentración de ésteres metílicos, g/mL									
t, min	15	30	45	60	90	120	150	180	Final
Palmitato	0,0033	0,0263	0,0322	0,0334	0,0341	0,0362	0,0359	0,0350	0,0324
Palmitoleato	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0004
Estearato	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0089
Oleato	0,0386	0,3400	0,4167	0,4333	0,4423	0,4375	0,4353	0,4275	0,4467
Linoleato	0,0116	0,1135	0,1399	0,1463	0,1488	0,1599	0,1591	0,1564	0,1303
Linolenato	0,0062	0,0583	0,0726	0,0753	0,0775	0,0829	0,0817	0,0796	0,0735
Erucato	0,0030	0,0000	0,0000	0,0021	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Total	0,0627	0,5381	0,6613	0,6904	0,7028	0,7164	0,7120	0,6986	0,6921
Total, % EM	7,29	62,54	76,87	80,25	81,69	83,27	82,76	81,20	80,45

Tabla 3.9 - Experimento N° 8

Características Generales del Experimento									
Catalizador					KNO ₃ sobre CaO				
Impregnación catalizador, %					10,0				
Concentración catalizador, %					2,5				
Relación molar MeOH:aceite					6:1				
Velocidad de agitación, rpm					700				
Temperatura de reacción, °C					65				
Aceite					Colza				
Propiedades finales del biodiesel									
Porcentaje final de ésteres metílicos, %					80,0				
Densidad a 15 °C, kg.m ⁻³					868,2				
Viscosidad a 40 °C, cSt					5,1				
Índice de acidez, mg _{KOH} ·(g _{muestra}) ⁻¹					2,39				
Índice de yodo, g _{I₂} ·(100g _{muestra}) ⁻¹					101,8				
Índice de saponificación, mg _{KOH} ·(g _{muestra}) ⁻¹					187,2				
Índice de cetano					50,2				
POFF, °C					-6				
Punto de inflamación, °C					187				
Punto de combustión, °C					192				
Evolución de la concentración de ésteres metílicos, g/mL									
t, min	15	30	45	60	90	120	150	180	Final
Palmitato	0,0030	0,0239	0,0280	0,0306	0,0310	0,0297	0,0300	0,0282	0,0306
Palmitoleato	0,0000	0,0001	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0002	0,0001	0,0004
Estearato	0,0009	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0086
Oleato	0,0342	0,3101	0,3619	0,3961	0,4077	0,4374	0,4318	0,4390	0,4528
Linoleato	0,0105	0,1028	0,1213	0,1326	0,1369	0,1290	0,1321	0,1238	0,1239
Linolenato	0,0053	0,0533	0,0626	0,0685	0,0705	0,0669	0,0684	0,0637	0,0699
Erucato	0,0000	0,0002	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0022	0,0000	0,0018
Total	0,0538	0,4904	0,5739	0,6278	0,6461	0,6630	0,6646	0,6548	0,6880
Total, % EM	6,26	57,00	68,43	72,97	75,10	77,06	77,25	76,11	79,96

Tabla 3.10 - Experimento N° 10

Características Generales del Experimento									
Catalizador					KNO ₃ sobre CaO				
Impregnación catalizador, %					10,0				
Concentración catalizador, %					1,0				
Relación molar MeOH:aceite					6:1				
Velocidad de agitación, rpm					500				
Temperatura de reacción, °C					65				
Aceite					Colza				
Propiedades finales del biodiesel									
Porcentaje final de ésteres metílicos, %					78,1				
Densidad a 15 °C, kg.m ⁻³					869,3				
Viscosidad a 40 °C, cSt					4,5				
Índice de acidez, mg _{KOH} ·(g _{muestra}) ⁻¹					0,28				
Índice de yodo, g _{I₂} ·(100g _{muestra}) ⁻¹					103,9				
Índice de saponificación, mg _{KOH} ·(g _{muestra}) ⁻¹					195,1				
Índice de cetano					50,3				
POFF, °C					-7				
Punto de inflamación, °C					191				
Punto de combustión, °C					196				
Evolución de la concentración de ésteres metílicos, g/mL									
t, min	15	30	45	60	90	120	150	180	Final
Palmitato	0,0000	0,0000	0,0032	0,0136	0,0277	0,0288	0,0284	0,0281	0,0310
Palmitoleato	0,0000	0,0002	0,0000	0,0001	0,0004	0,0004	0,0004	0,0004	0,0013
Estearato	0,0000	0,0000	0,0000	0,0032	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0134
Oleato	0,0000	0,0000	0,0457	0,1958	0,4089	0,4325	0,4414	0,4497	0,4240
Linoleato	0,0000	0,0000	0,0122	0,0541	0,1139	0,1213	0,1187	0,1160	0,1276
Linolenato	0,0000	0,0000	0,0065	0,0326	0,0684	0,0721	0,0704	0,0685	0,0773
Erucato	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0106
Total	0,0000	0,0002	0,0677	0,2994	0,6193	0,6550	0,6593	0,6627	0,6851
Total, % EM	0,00	0,02	7,79	34,44	71,24	75,35	75,85	76,23	78,08

Tabla 3.11 - Experimento N° 11

Características Generales del Experimento									
Catalizador					KNO ₃ sobre CaO				
Impregnación catalizador, %					10,0				
Concentración catalizador, %					1,0				
Relación molar MeOH:aceite					6:1				
Velocidad de agitación, rpm					900				
Temperatura de reacción, °C					65				
Aceite					Colza				
Propiedades finales del biodiesel									
Porcentaje final de ésteres metílicos, %					81,3				
Densidad a 15 °C, kg.m ⁻³					874,1				
Viscosidad a 40 °C, cSt					4,47				
Índice de acidez, mg _{KOH} ·(g _{muestra}) ⁻¹					0,35				
Índice de yodo, g _{I₂} ·(100g _{muestra}) ⁻¹					107,4				
Índice de saponificación, mg _{KOH} ·(g _{muestra}) ⁻¹					195,0				
Índice de cetano					49,3				
POFF, °C					-5				
Punto de inflamación, °C					185				
Punto de combustión, °C					192				
Evolución de la concentración de ésteres metílicos, g/mL									
t, min	15	30	45	60	90	120	150	180	Final
Palmitato	0,0000	0,0039	0,0286	0,0267	0,0252	0,0294	0,0258	0,0276	0,0261
Palmitoleato	0,0000	0,0003	0,0011	0,0011	0,001	0,0011	0,0011	0,0012	0,0009
Estearato	0,0000	0,0014	0,0127	0,0122	0,0117	0,0136	0,0122	0,0129	0,0124
Oleato	0,0012	0,0535	0,2850	0,4025	0,4413	0,4532	0,4584	0,4631	0,4053
Linoleato	0,0003	0,0169	0,1179	0,1101	0,1069	0,1247	0,1206	0,1178	0,1824
Linolenato	0,0002	0,0115	0,0733	0,0681	0,0652	0,0757	0,067	0,0714	0,0798
Erucato	0,0000	0,0016	0,0126	0,0117	0,0113	0,0129	0,014	0,0147	0,0088
Total	0,0017	0,0891	0,5313	0,6325	0,6627	0,7106	0,6991	0,7087	0,7157
Total, % EM	0,20	10,19	60,50	72,36	75,56	81,30	79,98	81,07	81,33

Tabla 3.12 - Experimento N° 12

Características Generales del Experimento									
Catalizador					KNO ₃ sobre CaO				
Impregnación catalizador, %					10,0				
Concentración catalizador, %					1,0				
Relación molar MeOH:aceite					6:1				
Velocidad de agitación, rpm					1100				
Temperatura de reacción, °C					65				
Aceite					Colza				
Propiedades finales del biodiesel									
Porcentaje final de ésteres metílicos, %					78,9				
Densidad a 15 °C, kg.m ⁻³					869,3				
Viscosidad a 40 °C, cSt					4,6				
Índice de acidez, mg _{KOH} ·(g _{muestra}) ⁻¹					0,35				
Índice de yodo, g _{I₂} ·(100g _{muestra}) ⁻¹					108,2				
Índice de saponificación, mg _{KOH} ·(g _{muestra}) ⁻¹					193,2				
Índice de cetano					50,1				
POFF, °C					-3				
Punto de inflamación, °C					193				
Punto de combustión, °C					199				
Evolución de la concentración de ésteres metílicos, g/mL									
t, min	15	30	45	60	90	120	150	180	Final
Palmitato	0,0000	0,0080	0,0304	0,0301	0,0290	0,0284	0,0291	0,0307	0,0285
Palmitoleato	0,0000	0,0000	0,0003	0,0003	0,0002	0,0003	0,0003	0,0002	0,0011
Estearato	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,4509	0,0000	0,0120
Oleato	0,0000	0,1117	0,4500	0,3994	0,4224	0,4297	0,1338	0,4424	0,4143
Linoleato	0,0000	0,0301	0,0126	0,1261	0,1226	0,1193	0,0608	0,1279	0,1543
Linolenato	0,0000	0,0185	0,0740	0,0725	0,0700	0,0686	0,0000	0,0728	0,0712
Erucato	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0096
Total	0,0000	0,1683	0,5671	0,6283	0,6442	0,6464	0,6749	0,6741	0,6909
Total, % EM	0,00	19,36	65,24	72,28	74,14	74,36	77,64	77,55	78,94

Tabla 3.13 - Experimento N° 13

Características Generales del Experimento									
Catalizador					KNO ₃ sobre CaO				
Impregnación catalizador, %					10,0				
Concentración catalizador, %					1,0				
Relación molar MeOH:aceite					6:1				
Velocidad de agitación, rpm					900				
Temperatura de reacción, °C					60				
Aceite					Colza				
Propiedades finales del biodiesel									
Porcentaje final de ésteres metílicos, %					81,0				
Densidad a 15 °C, kg.m ⁻³					872,1				
Viscosidad a 40 °C, cSt					4,6				
Índice de acidez, mg _{KOH} ·(g _{muestra}) ⁻¹					0,53				
Índice de yodo, g _{I₂} ·(100g _{muestra}) ⁻¹					119,6				
Índice de saponificación, mg _{KOH} ·(g _{muestra}) ⁻¹					195,6				
Índice de cetano					49,8				
POFF, °C					-6				
Punto de inflamación, °C					190				
Punto de combustión, °C					195				
Evolución de la concentración de ésteres metílicos, g/mL									
t, min	15	30	45	60	90	120	150	180	Final
Palmitato	0,0000	0,0000	0,0054	0,0252	0,0313	0,0283	0,0295	0,0318	0,0328
Palmitoleato	0,0000	0,0000	0,0000	0,0002	0,0003	0,0003	0,0002	0,0003	0,0012
Estearato	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0126
Oleato	0,0000	0,0000	0,0726	0,3616	0,3449	0,4083	0,4154	0,4593	0,4203
Linoleato	0,0000	0,0000	0,0228	0,1084	0,1372	0,1216	0,1281	0,1373	0,1508
Linolenato	0,0000	0,0000	0,0129	0,0614	0,0787	0,0697	0,0717	0,0777	0,0836
Erucato	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0113
Total	0,0000	0,0000	0,1138	0,5569	0,5924	0,6281	0,6449	0,7064	0,7125
Total, % EM	0,00	0,00	13,05	63,86	67,93	72,02	73,95	81,00	81,04

Tabla 3.14 - Experimento N° 14

Características Generales del Experimento									
Catalizador					KNO ₃ sobre CaO				
Impregnación catalizador, %					10,0				
Concentración catalizador, %					1,0				
Relación molar MeOH:aceite					6:1				
Velocidad de agitación, rpm					900				
Temperatura de reacción, °C					55				
Aceite					Colza				
Propiedades finales del biodiesel									
Porcentaje final de ésteres metílicos, %					76,1				
Densidad a 15 °C, kg.m ⁻³					867,9				
Viscosidad a 40 °C, cSt					4,5				
Índice de acidez, mg _{KOH} ·(g _{muestra}) ⁻¹					0,27				
Índice de yodo, g _{I₂} ·(100g _{muestra}) ⁻¹					115,8				
Índice de saponificación, mg _{KOH} ·(g _{muestra}) ⁻¹					194,3				
Índice de cetano					50,2				
POFF, °C					-9				
Punto de inflamación, °C					195				
Punto de combustión, °C					201				
Evolución de la concentración de ésteres metílicos, g/mL									
t, min	15	30	45	60	90	120	150	180	Final
Palmitato	0,0000	0,0000	0,0000	0,0284	0,0286	0,0280	0,0298	0,0295	0,0296
Palmitoleato	0,0000	0,0000	0,0003	0,0005	0,0005	0,0004	0,0005	0,0005	0,0010
Estearato	0,0000	0,0000	0,0000	0,0110	0,0107	0,0103	0,0112	0,0112	0,0124
Oleato	0,0011	0,0008	0,0032	0,4107	0,4100	0,4198	0,4264	0,4268	0,4182
Linoleato	0,0002	0,0002	0,0008	0,1148	0,1160	0,1143	0,1186	0,1187	0,1180
Linolenato	0,0002	0,0001	0,0005	0,0685	0,0689	0,0676	0,0699	0,0699	0,0697
Erucato	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0032	0,0015	0,0005	0,0039	0,0115
Total	0,0015	0,0010	0,0047	0,6338	0,6379	0,6410	0,6570	0,6605	0,6605
Total, % EM	0,17	0,12	0,54	73,18	73,50	73,86	75,71	76,10	76,11

Tabla 3.15 - Experimento N° 15

Características Generales del Experimento									
Catalizador					KNO ₃ sobre CaO				
Impregnación catalizador, %					10,0				
Concentración catalizador, %					1,0				
Relación molar MeOH:aceite					6:1				
Velocidad de agitación, rpm					900				
Temperatura de reacción, °C					50				
Aceite					Colza				
Propiedades finales del biodiesel									
Porcentaje final de ésteres metílicos, %					71,2				
Densidad a 15 °C, kg.m ⁻³					872,9				
Viscosidad a 40 °C, cSt					4,7				
Índice de acidez, mg _{KOH} ·(g _{muestra}) ⁻¹					0,81				
Índice de yodo, g _{I₂} ·(100g _{muestra}) ⁻¹					114,3				
Índice de saponificación, mg _{KOH} ·(g _{muestra}) ⁻¹					193,4				
Índice de cetano					50,2				
POFF, °C					-9				
Punto de inflamación, °C					192				
Punto de combustión, °C					198				
Evolución de la concentración de ésteres metílicos, g/mL									
t, min	15	30	45	60	90	120	150	180	Final
Palmitato	0,0000	0,0000	0,0000	0,0005	0,0293	0,0287	0,0273	0,0278	0,0280
Palmitoleato	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0004	0,0004	0,0004	0,0004	0,0009
Estearato	0,0000	0,0000	0,0000	0,0002	0,0101	0,0099	0,0095	0,0096	0,0116
Oleato	0,0003	0,0000	0,0007	0,0675	0,3717	0,3915	0,4077	0,3924	0,3928
Linoleato	0,0001	0,0000	0,0002	0,0021	0,1168	0,1151	0,1098	0,1113	0,1104
Linolenato	0,0002	0,0000	0,0000	0,0011	0,0680	0,0669	0,0639	0,0656	0,0658
Erucato	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0025	0,0019	0,0018	0,0026	0,0116
Total	0,0006	0,0001	0,0009	0,0714	0,5986	0,6144	0,6203	0,6097	0,6210
Total, % EM	0,07	0,01	0,10	8,18	68,58	70,39	71,06	69,85	71,15

Tabla 3.16 - Experimento N° 16

Características Generales del Experimento									
Catalizador					KNO ₃ sobre CaO				
Impregnación catalizador, %					10,0				
Concentración catalizador, %					1,0				
Relación molar MeOH:aceite					6:1				
Velocidad de agitación, rpm					900				
Temperatura de reacción, °C					45				
Aceite					Colza				
Propiedades finales del biodiesel									
Porcentaje final de ésteres metílicos, %					71,2				
Densidad a 15 °C, kg.m ⁻³					869,3				
Viscosidad a 40 °C, cSt					4,5				
Índice de acidez, mg _{KOH} ·(g _{muestra}) ⁻¹					0,42				
Índice de yodo, g _{I₂} ·(100g _{muestra}) ⁻¹					113,1				
Índice de saponificación, mg _{KOH} ·(g _{muestra}) ⁻¹					198,0				
Índice de cetano					49,6				
POFF, °C					-6				
Punto de inflamación, °C					190				
Punto de combustión, °C					197				
Evolución de la concentración de ésteres metílicos, g/mL									
t, min	15	30	45	60	90	120	150	180	Final
Palmitato	0,0000	0,0001	0,0006	0,0021	0,0273	0,0246	0,0243	0,0292	0,0299
Palmitoleato	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0003	0,0003	0,0004	0,0004	0,0010
Estearato	0,0007	0,0000	0,0002	0,0008	0,0083	0,0080	0,0085	0,0096	0,0125
Oleato	0,0003	0,0021	0,0084	0,0274	0,3222	0,3472	0,3657	0,3842	0,3668
Linoleato	0,0000	0,0007	0,0023	0,0072	0,1090	0,0981	0,0964	0,1075	0,1234
Linolenato	0,0000	0,0004	0,0014	0,0041	0,0627	0,0562	0,0558	0,0634	0,0718
Erucato	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0002	0,0137
Total	0,0010	0,0033	0,0129	0,0416	0,5298	0,5343	0,5510	0,5946	0,6191
Total, % EM	0,12	0,38	1,48	4,79	60,95	61,47	63,39	68,40	71,22

Tabla 3.17 - Experimento N° 17

Características Generales del Experimento									
Catalizador					KNO ₃ sobre CaO				
Impregnación catalizador, %					10,0				
Concentración catalizador, %					1,0				
Relación molar MeOH:aceite					6:1				
Velocidad de agitación, rpm					900				
Temperatura de reacción, °C					40				
Aceite					Colza				
Propiedades finales del biodiesel									
Porcentaje final de ésteres metílicos, %					72,8				
Densidad a 15 °C, kg.m ⁻³					870,0				
Viscosidad a 40 °C, cSt					4,9				
Índice de acidez, mg _{KOH} ·(g _{muestra}) ⁻¹					1,03				
Índice de yodo, g _{I₂} ·(100g _{muestra}) ⁻¹					113,3				
Índice de saponificación, mg _{KOH} ·(g _{muestra}) ⁻¹					195,2				
Índice de cetano					50,2				
POFF, °C					-5				
Punto de inflamación, °C					193				
Punto de combustión, °C					198				
Evolución de la concentración de ésteres metílicos, g/mL									
t, min	15	30	45	60	90	120	150	180	Final
Palmitato	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0025	0,0262	0,0242	0,0254	0,0270
Palmitoleato	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0003	0,0002	0,0002	0,0009
Estearato	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0010	0,0087	0,0075	0,0082	0,0112
Oleato	0,0000	0,0000	0,0003	0,0006	0,0367	0,3618	0,3817	0,3946	0,3906
Linoleato	0,0000	0,0000	0,0001	0,0000	0,0094	0,1061	0,0951	0,1017	0,1282
Linolenato	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0057	0,0627	0,0562	0,0599	0,0681
Erucato	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0094
Total	0,0000	0,0000	0,0004	0,0006	0,0554	0,5657	0,5650	0,5900	0,6354
Total, % EM	0,00	0,00	0,04	0,07	6,34	64,80	64,71	67,58	72,78

Tabla 3.18 - Experimento N° 18

Características Generales del Experimento									
Catalizador					KNO ₃ sobre CaO				
Impregnación catalizador, %					10,0				
Concentración catalizador, %					1,0				
Relación molar MeOH:aceite					9:1				
Velocidad de agitación, rpm					900				
Temperatura de reacción, °C					65				
Aceite					Colza				
Propiedades finales del biodiesel									
Porcentaje final de ésteres metílicos, %					80,2				
Densidad a 15 °C, kg.m ⁻³					873,7				
Viscosidad a 40 °C, cSt					5,0				
Índice de acidez, mg _{KOH} ·(g _{muestra}) ⁻¹					0,73				
Índice de yodo, g _{I₂} ·(100g _{muestra}) ⁻¹					110,5				
Índice de saponificación, mg _{KOH} ·(g _{muestra}) ⁻¹					195,8				
Índice de cetano					50,3				
POFF, °C					-1				
Punto de inflamación, °C					183				
Punto de combustión, °C					194				
Evolución de la concentración de ésteres metílicos, g/mL									
t, min	15	30	45	60	90	120	150	180	Final
Palmitato	0,0000	0,0000	0,0000	0,0008	0,0269	0,0260	0,0255	0,0295	0,0300
Palmitoleato	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0006	0,0006	0,0006	0,0008	0,0007
Estearato	0,0000	0,0000	0,0000	0,0003	0,0105	0,0103	0,0100	0,0118	0,0124
Oleato	0,0001	0,0003	0,0004	0,0096	0,3901	0,4190	0,4387	0,4280	0,4326
Linoleato	0,0000	0,0000	0,0001	0,0025	0,1092	0,1065	0,1035	0,1182	0,1405
Linolenato	0,0000	0,0000	0,0000	0,0013	0,0645	0,0625	0,0605	0,0694	0,0737
Erucato	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0037	0,0035	0,0035	0,0000	0,0104
Total	0,0001	0,0003	0,0005	0,0145	0,6055	0,6285	0,6423	0,6576	0,7003
Total, % EM	0,01	0,04	0,06	1,66	69,30	71,93	73,52	75,27	80,15

Tabla 3.19 - Experimento N° 19

Características Generales del Experimento									
Catalizador					KNO ₃ sobre CaO				
Impregnación catalizador, %					10,0				
Concentración catalizador, %					1,0				
Relación molar MeOH:aceite					12:1				
Velocidad de agitación, rpm					900				
Temperatura de reacción, °C					65				
Aceite					Colza				
Propiedades finales del biodiesel									
Porcentaje final de ésteres metílicos, %					75,1				
Densidad a 15 °C, kg.m ⁻³					867,3				
Viscosidad a 40 °C, cSt					5,1				
Índice de acidez, mg _{KOH} ·(g _{muestra}) ⁻¹					0,64				
Índice de yodo, g _{I₂} ·(100g _{muestra}) ⁻¹					109,5				
Índice de saponificación, mg _{KOH} ·(g _{muestra}) ⁻¹					195,4				
Índice de cetano					50,2				
POFF, °C					-1				
Punto de inflamación, °C					186				
Punto de combustión, °C					192				
Evolución de la concentración de ésteres metílicos, g/mL									
t, min	15	30	45	60	90	120	150	180	Final
Palmitato	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0047	0,0254	0,0290	0,0278	0,0275
Palmitoleato	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0001	0,0006	0,0007	0,0006	0,0009
Estearato	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0019	0,0095	0,0111	0,0104	0,0119
Oleato	0,0000	0,0000	0,0003	0,0004	0,0615	0,3603	0,4205	0,4226	0,4021
Linoleato	0,0000	0,0000	0,0000	0,0002	0,0157	0,1022	0,1172	0,1106	0,1306
Linolenato	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0090	0,0603	0,0687	0,0648	0,0687
Erucato	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0012	0,0034	0,0031	0,0099
Total	0,0000	0,0000	0,0003	0,0006	0,0929	0,5596	0,6505	0,6399	0,6517
Total, % EM	0,00	0,00	0,03	0,07	10,71	64,52	74,99	73,78	75,13

Tabla 3.20 - Experimento N° 20

Características Generales del Experimento									
Catalizador					KNO ₃ sobre CaO				
Impregnación catalizador, %					10,0				
Concentración catalizador, %					1,5				
Relación molar MeOH:aceite					6:1				
Velocidad de agitación, rpm					900				
Temperatura de reacción, °C					65				
Aceite					Colza				
Propiedades finales del biodiesel									
Porcentaje final de ésteres metílicos, %					75,5				
Densidad a 15 °C, kg.m ⁻³					880,0				
Viscosidad a 40 °C, cSt					5,0				
Evolución de la concentración de ésteres metílicos, g/mL									
t, min	15	30	45	60	90	120	150	180	Final
Palmitato	0,0000	0,0048	0,0257	0,0290	0,0291	0,0285	0,0297	0,0251	0,0280
Palmitoleato	0,0000	0,0000	0,0005	0,0005	0,0006	0,0006	0,0006	0,0004	0,0009
Estearato	0,0000	0,0018	0,0095	0,0102	0,0106	0,0105	0,0108	0,0094	0,0118
Oleato	0,0003	0,0613	0,3657	0,4079	0,4113	0,4056	0,4176	0,4704	0,4068
Linoleato	0,0000	0,0155	0,1030	0,1148	0,1159	0,1139	0,1173	0,1010	0,1359
Linolenato	0,0000	0,0092	0,0611	0,0670	0,0673	0,0667	0,0683	0,0588	0,0711
Erucato	0,0000	0,0000	0,0009	0,0010	0,0024	0,0013	0,0000	0,0000	0,0099
Total	0,0003	0,0926	0,5663	0,6304	0,6371	0,6272	0,6442	0,6651	0,6645
Total, % EM	0,04	10,52	64,34	71,62	72,39	71,26	73,19	75,57	75,50

3.3. TRANSESTERIFICACIÓN EN CONDICIONES SUB-CRÍTICAS

El objetivo principal de este apartado ha sido la obtención de biodiesel a partir de aceite de colza utilizando metanol, en condiciones sub-críticas.

Una vez logrado este objetivo, se buscó encontrar las condiciones óptimas para el desarrollo de esta reacción. Para ello se ha estudiado la influencia de diferentes variables sobre el proceso de transesterificación. Como se ha indicado, las variables estudiadas fueron la cantidad de catalizador, la temperatura del medio de reacción y la relación molar metanol:aceite. Los intervalos de variabilidad de las condiciones de reacción en estudio se exponen en la tabla 2.2.

En este apartado, debido a problemas de funcionamiento del cromatógrafo gaseoso (fundamentalmente relacionados con la obtención de las muestras), no ha sido posible analizar todas las muestras a lo largo del tiempo de reacción. Por este motivo, en algunas tablas, apenas se presenta la composición, en esteres metílicos, de lo producto final (biodiesel).

3.3.1. Influencia de la temperatura de reacción

Para el estudio de la influencia de la temperatura de reacción se han llevado a cabo cinco experimentos, empleando temperaturas de reacción de 100, 150 y 180 °C (experimentos 28 a 32 de la tabla 2.2). Las demás condiciones de reacción han sido: 1,0% de catalizador, 24:1 de relación molar metanol:aceite en los experimentos 28 a 30 y 12:1 en los experimentos 31 y 32. Los resultados obtenidos en este estudio se muestran en las tablas 3.21 a 3.25.

3.3.2. Influencia de la relación molar metanol:aceite

La influencia de la relación molar metanol:aceite se ha analizado mediante cuatro experimentos variando esta relación de 6:1 a 24:1 (experimentos 28, 31, 33 y 34 de la tabla 2.2), con el objetivo de determinar la relación molar óptima del proceso. Las demás condiciones de reacción han sido: 1,0% de catalizador y 100 °C. Los resultados obtenidos en este estudio se muestran en las tablas 3.21, 3.24, 3.26 y 3.27.

3.3.3. Influencia de la cantidad de catalizador

La influencia de la cantidad de catalizador, se ha estudiado realizando diez experimentos (experimentos 31 y 33 a 41 de la tabla 2.2) con concentraciones de catalizador comprendidas entre 0,1, y 1,0% en peso de catalizador respecto a la cantidad inicial de aceite. Los experimentos fueron realizados para dos temperaturas de reacción (100 y 150 °C) y para dos relaciones molares metanol:aceite (9:1 y 12:1).

Los resultados obtenidos en este estudio se muestran en las tablas 3.24 y 3.26 a 3.34.

3.3.4. Reacción de transesterificación empleando otros catalizadores

En este apartado se ha estudiado el uso de otros catalizadores alcalinos (hidróxido de bario, $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ e hidróxido de litio, LiOH) y catalizadores ácidos (cloruro de aluminio anhidro, AlCl_3 , cloruro de zinc, ZnCl_2 , trifluoruro de boro 14% en metanol, $\text{CH}_3\text{BF}_3\text{O}$ y ácido p-toluensulfónico monohidratado (experimentos 42 a 50 de la tabla 2.2).

Para los experimentos 42, 43 y 48 a 50, las demás condiciones de reacción han sido: 0,7% de catalizador, 12:1 de relación molar metanol:aceite y 100 °C. Para los experimentos 44 a 47, realizados con ácido p-toluensulfónico, ha sido también estudiada la influencia de la cantidad de catalizador, empleando concentraciones entre 0,3 y 1,5 % en peso de catalizador respecto a la cantidad inicial de aceite, las demás condiciones de reacción han sido: 12:1 de relación molar metanol:aceite y 100 °C.

En lo experimento 48 apenas se obtuve 5% de conversión de la transesterificación del aceite en biodiesel, pero que el producto final no ha sido analizado y se ha optado por no considerar este experimento. Los resultados obtenidos en este estudio se muestran en las tablas 3.35 a 3.42.

3.3.5. Influencia del n-hexano como co-solvente

La influencia de emplear n-hexano, como co-solvente, se ha analizado mediante tres experimentos variando la relación molar MeOH :n-hexano en 1:0,3, 1:0,5 y 1:0,7 (experimentos 51 a 53 de la tabla 2.2). Las demás condiciones de reacción han sido: 0,7% de catalizador, 12:1 MeOH :aceite y 100 °C. Los resultados obtenidos en este estudio se muestran en las tablas 3.43 a 3.45.

3.3.6. Transesterificación de otros aceites

En los experimentos 54 y 55 se ha usado aceite de soja y girasol, respectivamente, para estudiar la reacción de transesterificación en condiciones sub-críticas. Las demás condiciones de reacción han sido: 1,0% de catalizador, 24:1 MeOH :aceite y 150 °C. Los resultados obtenidos en este estudio se muestran en las tablas 3.46 y 3.47.

Tabla 3.21 - Experimento N° 28

Características Generales del Experimento								
Catalizador					KOH			
Concentración catalizador, %					1,0			
Relación molar MeOH:aceite					24:1			
Temperatura de reacción, °C					100			
Presión,bar					2			
Aceite					Colza			
Co-solvente					-			
Relación molar MeOH:Co-solvente					-			
Propiedades finales del biodiesel								
Porcentaje final de ésteres metílicos, %					86,4			
Densidad a 15 °C, kg.m ⁻³					874,4			
Viscosidad a 40 °C, cSt					4,8			
Humedad, %					0,05			
Índice de acidez, mg _{KOH} ·(g _{muestra}) ⁻¹					0,30			
Índice de yodo, g _{I₂} ·(100g _{muestra}) ⁻¹					106,8			
Índice de saponificación, mg _{KOH} ·(g _{muestra}) ⁻¹					165,8			
Evolución de la concentración de ésteres metílicos, g/mL								
t, min	0	5	10	15	30	45	60	Final
Palmitato	0,0273	0,0246	0,0272	0,0250	0,0247	0,0258	0,0297	0,0328
Palmitoleato	0,0006	0,0005	0,0006	0,0006	0,0006	0,0006	0,0006	0,0014
Estearato	0,0110	0,0096	0,0110	0,0105	0,0104	0,0107	0,0115	0,0146
Oleato	0,4014	0,3557	0,4000	0,3784	0,3677	0,3859	0,4336	0,4841
Linoleato	0,1100	0,0997	0,1104	0,1032	0,1028	0,1051	0,1165	0,1385
Linolenato	0,0632	0,0572	0,0636	0,0591	0,0579	0,0601	0,0690	0,0688
Erucato	0,0016	0,0013	0,0014	0,0012	0,0012	0,0000	0,0036	0,0074
Total	0,6152	0,5485	0,6141	0,5779	0,5652	0,5883	0,6645	0,7476
Total, % EM	70,36	62,73	70,23	66,09	64,64	67,28	75,99	86,45

Tabla 3.22 - Experimento N° 29

Características Generales del Experimento								
Catalizador				KOH				
Concentración catalizador, %				1,0				
Relación molar MeOH:aceite				24:1				
Temperatura de reacción, °C				150				
Presión, bar				10				
Aceite				Colza				
Co-solvente				-				
Relación molar MeOH:Co-solvente				-				
Propiedades finales del biodiesel								
Porcentaje final de ésteres metílicos, %				89,8				
Densidad a 15 °C, kg.m ⁻³				864,8				
Viscosidad a 40 °C, cSt				4,7				
Humedad, %				0,09				
Índice de acidez, mg _{KOH} ·(g _{muestra}) ⁻¹				0,37				
Índice de yodo, g _{I₂} ·(100g _{muestra}) ⁻¹				107,8				
Índice de saponificación, mg _{KOH} ·(g _{muestra}) ⁻¹				166,9				
Evolución de la concentración de ésteres metílicos, g/mL								
t, min	0	5	10	15	30	45	60	Final
Palmitato	0,0003	0,0273	0,0273	0,0254	0,0249	0,0265	0,0260	0,0323
Palmitoleato	0,0000	0,0006	0,0006	0,0006	0,0006	0,0006	0,0006	0,0010
Estearato	0,0000	0,0111	0,0107	0,0099	0,0099	0,0110	0,0105	0,0141
Oleato	0,0022	0,4042	0,4000	0,3695	0,3627	0,3975	0,3815	0,4930
Linoleato	0,0006	0,1102	0,1105	0,1012	0,0989	0,1094	0,1046	0,1489
Linolenato	0,0004	0,0639	0,0636	0,0589	0,0006	0,0627	0,0601	0,0757
Erucato	0,0000	0,0033	0,0014	0,0005	0,0000	0,0042	0,0000	0,0118
Total	0,0034	0,6205	0,6140	0,566	0,4976	0,6120	0,5833	0,7767
Total, % EM	0,39	70,96	71,00	65,45	57,54	70,77	67,45	89,80

Tabla 3.23 - Experimento N° 30

Características Generales del Experimento	
Catalizador	KOH
Concentración catalizador, %	1,0
Relación molar MeOH:aceite	24:1
Temperatura de reacción, °C	180
Presión, bar	20
Aceite	Colza
Co-solvente	-
Relación molar MeOH:Co-solvente	-
Propiedades finales del biodiesel	
Porcentaje final de ésteres metílicos, %	81,8
Densidad a 15 °C, kg.m ⁻³	879,6
Viscosidad a 40 °C, cSt	5,5
Humedad, %	0,19
Índice de acidez, mg _{KOH} ·(g _{muestra}) ⁻¹	0,45
Índice de yodo, g _{I₂} ·(100g _{muestra}) ⁻¹	105,6
Índice de saponificación, mg _{KOH} ·(g _{muestra}) ⁻¹	168,3
Concentración de ésteres metílicos, g/mL	
	Final
Palmitato	0,0332
Palmitoleato	0,0015
Estearato	0,0143
Oleato	0,4716
Linoleato	0,1220
Linolenato	0,0535
Erucato	0,0074
Total	0,7034
Total, % EM	81,33

Tabla 3.24 - Experimento N° 31

Características Generales del Experimento								
Catalizador				KOH				
Concentración catalizador, %				1,0				
Relación molar MeOH:aceite				12:1				
Temperatura de reacción, °C				100				
Presión, bar				2				
Aceite				Colza				
Co-solvente				-				
Relación molar MeOH:Co-solvente				-				
Propiedades finales del biodiesel								
Porcentaje final de ésteres metílicos, %				97,7				
Densidad a 15 °C, kg.m ⁻³				870,8				
Viscosidad a 40 °C, cSt				4,6				
Humedad, %				0,05				
Índice de acidez, mg _{KOH} ·(g _{muestra}) ⁻¹				0,41				
Índice de yodo, g _{I₂} ·(100g _{muestra}) ⁻¹				108,0				
Índice de saponificación, mg _{KOH} ·(g _{muestra}) ⁻¹				162,2				
Evolución de la concentración de ésteres metílicos, g/mL								
t, min	0	5	10	15	30	45	60	Final
Palmitato	0,0244	0,0251	0,0234	0,0247	0,0301	0,0253	0,0226	0,0339
Palmitoleato	0,0004	0,0004	0,0004	0,0004	0,0005	0,0005	0,0008	0,0015
Estearato	0,0092	0,0095	0,0088	0,0095	0,0112	0,0093	0,0093	0,0148
Oleato	0,3506	0,3613	0,3376	0,3602	0,4358	0,3611	0,3252	0,5501
Linoleato	0,0986	0,1013	0,0945	0,1001	0,1219	0,1000	0,0904	0,1542
Linolenato	0,0580	0,0591	0,0553	0,0582	0,0703	0,0583	0,0526	0,0825
Erucato	0,0043	0,0042	0,0029	0,0003	0,0015	0,0000	0,0034	0,0077
Total	0,5456	0,5610	0,5229	0,5534	0,6713	0,5545	0,5044	0,8446
Total, % EM	62,66	64,42	60,04	63,55	77,09	63,68	57,92	97,70

Tabla 3.25 - Experimento N° 32

Características Generales del Experimento	
Catalizador	KOH
Concentración catalizador, %	1,0
Relación molar MeOH:aceite	12:1
Temperatura de reacción, °C	150
Presión, bar	10
Aceite	Colza
Co-solvente	-
Relación molar MeOH:Co-solvente	-
Propiedades finales del biodiesel	
Porcentaje final de ésteres metílicos, %	93,0
Densidad a 15 °C, kg.m ⁻³	873,5
Viscosidad a 40 °C, cSt	4,8
Humedad, %	0,08
Índice de acidez, mg _{KOH} ·(g _{muestra}) ⁻¹	0,40
Índice de yodo, g _{I₂} ·(100g _{muestra}) ⁻¹	109,3
Índice de saponificación, mg _{KOH} ·(g _{muestra}) ⁻¹	166,6
Concentración de ésteres metílicos, g/mL	
	Final
Palmitato	0,0336
Palmitoleato	0,0015
Estearato	0,0148
Oleato	0,5089
Linoleato	0,1553
Linolenato	0,0821
Erucato	0,0078
Total	0,8038
Total, % EM	92,95

Tabla 3.26 - Experimento N° 33

Características Generales del Experimento								
Catalizador				KOH				
Concentración catalizador, %				1,0				
Relación molar MeOH:aceite				6:1				
Temperatura de reacción, °C				100				
Presión, bar				2				
Aceite				Colza				
Co-solvente				-				
Relación molar MeOH:Co-solvente				-				
Propiedades finales del biodiesel								
Porcentaje final de ésteres metílicos, %				75,3				
Densidad a 15 °C, kg.m ⁻³				881,4				
Viscosidad a 40 °C, cSt				6,0				
Humedad, %				0,07				
Índice de acidez, mg _{KOH} ·(g _{muestra}) ⁻¹				0,39				
Índice de yodo, g _{I₂} ·(100g _{muestra}) ⁻¹				109,4				
Índice de saponificación, mg _{KOH} ·(g _{muestra}) ⁻¹				163,3				
Evolución de la concentración de ésteres metílicos, g/mL								
t, min	0	5	10	15	30	45	60	Final
Palmitato	0,0005	0,0191	0,0188	0,0196	0,0188	0,0229	0,0214	0,0282
Palmitoleato	0,0000	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002	0,0008	0,0008	0,0012
Estearato	0,0000	0,0062	0,0058	0,0063	0,0061	0,0091	0,0087	0,0124
Oleato	0,0070	0,2697	0,2646	0,2763	0,2637	0,3198	0,3026	0,4120
Linoleato	0,0022	0,0749	0,0739	0,0769	0,0744	0,0903	0,0848	0,1258
Linolenato	0,0013	0,0440	0,0436	0,0449	0,0441	0,0526	0,0500	0,0666
Erucato	0,0000	0,0008	0,0000	0,0000	0,0000	0,0073	0,0000	0,0053
Total	0,0000	0,0115	0,0654	0,1302	0,4594	0,5028	0,4683	0,6514
Total, % EM	1,24	47,08	46,17	48,18	46,21	57,04	53,14	75,30

Tabla 3.27 - Experimento N° 34

Características Generales del Experimento						
Catalizador			KOH			
Concentración catalizador, %			1,0			
Relación molar MeOH:aceite			9:1			
Temperatura de reacción, °C			100			
Presión, bar			2			
Aceite			Colza			
Co-solvente			-			
Relación molar MeOH:Co-solvente			-			
Propiedades finales del biodiesel						
Porcentaje final de ésteres metílicos, %			98,0			
Densidad a 15 °C, kg.m ⁻³			864,0			
Viscosidad a 40 °C, cSt			4,7			
Humedad, %			0,08			
Índice de acidez, mg _{KOH} ·(g _{muestra}) ⁻¹			0,48			
Índice de yodo, g _{I₂} ·(100g _{muestra}) ⁻¹			117,7			
Índice de saponificación, mg _{KOH} ·(g _{muestra}) ⁻¹			170,0			
Evolución de la concentración de ésteres metílicos, g/mL						
t, min	0	15	30	45	60	Final
Palmitato	0,039	0,0413	0,042	0,0416	0,0426	0,0426
Palmitoleato	0,0016	0,0014	0,0016	0,0015	0,0016	0,0016
Estearato	0,0158	0,0167	0,0175	0,0172	0,0178	0,0178
Oleato	0,3592	0,3884	0,3965	0,3891	0,4022	0,4005
Linoleato	0,1929	0,2086	0,2125	0,2085	0,2157	0,2135
Linolenato	0,0786	0,0881	0,0858	0,0838	0,0866	0,0853
Erucato	0,0798	0,0859	0,091	0,0858	0,0912	0,0851
Total	0,7669	0,8304	0,8469	0,8275	0,8577	0,8465
Total, % EM	88,75	96,11	98,02	95,78	99,27	97,97

Tabla 3.28 - Experimento N° 35

Características Generales del Experimento						
Catalizador			KOH			
Concentración catalizador, %			0,7			
Relación molar MeOH:aceite			9:1			
Temperatura de reacción, °C			100			
Presión, bar			2			
Aceite			Colza			
Co-solvente			-			
Relación molar MeOH:Co-solvente			-			
Propiedades finales del biodiesel						
Porcentaje final de ésteres metílicos, %			94,0			
Densidad a 15 °C, kg.m ⁻³			870,4			
Viscosidad a 40 °C, cSt			4,7			
Humedad, %			0,04			
Índice de acidez, mg _{KOH} ·(g _{muestra}) ⁻¹			0,39			
Índice de yodo, g _{I₂} ·(100g _{muestra}) ⁻¹			119,9			
Índice de saponificación, mg _{KOH} ·(g _{muestra}) ⁻¹			167,9			
Evolución de la concentración de ésteres metílicos, g/mL						
t, min	0	15	30	45	60	Final
Palmitato	0,0432	0,0392	0,0391	0,0399	0,0417	0,0408
Palmitoleato	0,0016	0,0013	0,0014	0,0015	0,0016	0,0015
Estearato	0,0180	0,0166	0,0166	0,0167	0,0171	0,0169
Oleato	0,4080	0,3756	0,3746	0,3780	0,3874	0,3827
Linoleato	0,2190	0,2015	0,2008	0,2026	0,2078	0,2052
Linolenato	0,0876	0,0807	0,0807	0,0812	0,0835	0,0823
Erucato	0,0083	0,0789	0,0813	0,0812	0,0792	0,0802
Total	0,7857	0,7937	0,7945	0,8011	0,8183	0,8097
Total, % EM	90,27	91,19	91,28	92,04	94,02	94,04

Tabla 3.29 - Experimento N° 36

Características Generales del Experimento						
Catalizador			KOH			
Concentración catalizador, %			0,5			
Relación molar MeOH:aceite			9:1			
Temperatura de reacción, °C			100			
Presión, bar			2			
Aceite			Colza			
Co-solvente			-			
Relación molar MeOH:Co-solvente			-			
Propiedades finales del biodiesel						
Porcentaje final de ésteres metílicos, %			97,9			
Densidad a 15 °C, kg.m ⁻³			862,7			
Viscosidad a 40 °C, cSt			4,7			
Humedad, %			0,05			
Índice de acidez, mg _{KOH} ·(g _{muestra}) ⁻¹			0,38			
Índice de yodo, g _{I₂} ·(100g _{muestra}) ⁻¹			122,2			
Índice de saponificación, mg _{KOH} ·(g _{muestra}) ⁻¹			172,7			
Evolución de la concentración de ésteres metílicos, g/mL						
t, min	0	15	30	45	60	Final
Palmitato	0,0370	0,0396	0,0400	0,0384	0,0397	0,0423
Palmitoleato	0,0014	0,0016	0,0013	0,0014	0,0015	0,0016
Estearato	0,0153	0,0164	0,0165	0,0164	0,0164	0,0177
Oleato	0,3444	0,3692	0,3725	0,3698	0,3744	0,3980
Linoleato	0,1856	0,1983	0,2003	0,1975	0,2019	0,2115
Linolenato	0,0750	0,0815	0,0813	0,0798	0,0943	0,0839
Erucato	0,0687	0,0770	0,0756	0,0735	0,0718	0,0898
Total	0,7273	0,7834	0,7876	0,7768	0,8000	0,8447
Total, % EM	84,31	90,81	91,30	90,04	92,74	97,91

Tabla 3.30 - Experimento N° 37

Características Generales del Experimento						
Catalizador			KOH			
Concentración catalizador, %			0,7			
Relación molar MeOH:aceite			12:1			
Temperatura de reacción, °C			100			
Presión, bar			2			
Aceite			Colza			
Co-solvente			-			
Relación molar MeOH:Co-solvente			-			
Propiedades finales del biodiesel						
Porcentaje final de ésteres metílicos, %			99,9			
Densidad a 15 °C, kg.m ⁻³			871,1			
Viscosidad a 40 °C, cSt			4,5			
Humedad, %			0,05			
Índice de acidez, mg _{KOH} ·(g _{muestra}) ⁻¹			0,48			
Índice de yodo, g _{I₂} ·(100g _{muestra}) ⁻¹			116,7			
Índice de saponificación, mg _{KOH} ·(g _{muestra}) ⁻¹			174,9			
Evolución de la concentración de ésteres metílicos, g/mL						
t, min	0	15	30	45	60	Final
Palmitato	0,0417	0,0400	0,0416	0,0407	0,0419	0,0433
Palmitoleato	0,0016	0,0016	0,0016	0,0016	0,0016	0,0014
Estearato	0,0176	0,0168	0,0178	0,0171	0,0180	0,0185
Oleato	0,3959	0,3814	0,4010	0,3859	0,4032	0,4123
Linoleato	0,2111	0,2046	0,2150	0,2068	0,2161	0,2186
Linolenato	0,0840	0,0996	0,0867	0,0951	0,0873	0,0872
Erucato	0,0924	0,0891	0,0918	0,0900	0,0963	0,0895
Total	0,8444	0,8331	0,8554	0,8373	0,8644	0,8708
Total, % EM	96,94	95,65	98,20	96,13	99,23	99,96

Tabla 3.31 - Experimento N° 38

Características Generales del Experimento						
Catalizador		KOH				
Concentración catalizador, %		0,5				
Relación molar MeOH:aceite		12:1				
Temperatura de reacción, °C		100				
Presión, bar		2				
Aceite		Colza				
Co-solvente		-				
Relación molar MeOH:Co-solvente		-				
Propiedades finales del biodiesel						
Porcentaje final de ésteres metílicos, %		91,4				
Densidad a 15 °C, kg.m ⁻³		869,1				
Viscosidad a 40 °C, cSt		5,4				
Humedad, %		0,11				
Índice de acidez, mg _{KOH} ·(g _{muestra}) ⁻¹		0,37				
Índice de yodo, g _{I₂} ·(100g _{muestra}) ⁻¹		119,6				
Índice de saponificación, mg _{KOH} ·(g _{muestra}) ⁻¹		169,3				
Evolución de la concentración de ésteres metílicos, g/mL						
t, min	0	15	30	45	60	Final
Palmitato	0,0401	0,0401	0,0405	0,0407	0,0419	0,0405
Palmitoleato	0,0015	0,0016	0,0017	0,0015	0,0016	0,0015
Estearato	0,0169	0,0169	0,0170	0,0166	0,0170	0,0018
Oleato	0,3037	0,3801	0,3855	0,3834	0,3861	0,3775
Linoleato	0,2015	0,2032	0,2076	0,2054	0,2073	0,2006
Linolenato	0,0805	0,082	0,0839	0,083	0,0921	0,0883
Erucato	0,0825	0,0835	0,0888	0,0871	0,0809	0,0844
Total	0,7267	0,8074	0,8251	0,8177	0,8269	0,7945
Total, % EM	83,62	92,90	94,93	94,08	95,14	91,41

Tabla 3.32 - Experimento N° 39

Características Generales del Experimento	
Catalizador	KOH
Concentración catalizador, %	0,3
Relación molar MeOH:aceite	12:1
Temperatura de reacción, °C	100
Presión, bar	2
Aceite	Colza
Co-solvente	-
Relación molar MeOH:Co-solvente	-
Propiedades finales del biodiesel	
Porcentaje final de ésteres metílicos, %	39,8
Densidad a 15 °C, kg.m ⁻³	891,4
Viscosidad a 40 °C, cSt	16,1
Humedad, %	0,21
Índice de acidez, mg _{KOH} ·(g _{muestra}) ⁻¹	0,54
Índice de yodo, g _{I₂} ·(100g _{muestra}) ⁻¹	113,9
Índice de saponificación, mg _{KOH} ·(g _{muestra}) ⁻¹	164,7
Concentración de ésteres metílicos, g/mL	
	Final
Palmitato	0,0182
Palmitoleato	0,0006
Estearato	0,0077
Oleato	0,1673
Linoleato	0,0885
Linolenato	0,0360
Erucato	0,0361
Total	0,3545
Total, % EM	39,77

Tabla 3.33 - Experimento N° 40

Características Generales del Experimento	
Catalizador	KOH
Concentración catalizador, %	0,5
Relación molar MeOH:aceite	24:1
Temperatura de reacción, °C	150
Presión, bar	10
Aceite	Colza
Co-solvente	-
Relación molar MeOH:Co-solvente	-
Propiedades finales del biodiesel	
Porcentaje final de ésteres metílicos, %	90,8
Densidad a 15 °C, kg.m ⁻³	871,7
Viscosidad a 40 °C, cSt	4,8
Humedad, %	0,08
Índice de acidez, mg _{KOH} ·(g _{muestra}) ⁻¹	0,36
Índice de yodo, g _{I₂} ·(100g _{muestra}) ⁻¹	104,5
Índice de saponificación, mg _{KOH} ·(g _{muestra}) ⁻¹	164,0
Concentración de ésteres metílicos, g/mL	
	Final
Palmitato	0,0347
Palmitoleato	0,0015
Estearato	0,0067
Oleato	0,5017
Linoleato	0,1534
Linolenato	0,0799
Erucato	0,0073
Total	0,7853
Total, % EM	90,81

Tabla 3.34 - Experimento N° 41

Características Generales del Experimento	
Catalizador	KOH
Concentración catalizador, %	0,1
Relación molar MeOH:aceite	24:1
Temperatura de reacción, °C	150
Presión, bar	10
Aceite	Colza
Co-solvente	-
Relación molar MeOH:Co-solvente	-
Propiedades finales del biodiesel	
Porcentaje final de ésteres metílicos, %	21,3
Densidad a 15 °C, kg.m ⁻³	901,6
Viscosidad a 40 °C, cSt	24,3
Humedad, %	0,12
Índice de acidez, mg _{KOH} ·(g _{muestra}) ⁻¹	1,32
Índice de yodo, g _{I₂} ·(100g _{muestra}) ⁻¹	111,0
Índice de saponificación, mg _{KOH} ·(g _{muestra}) ⁻¹	165,9
Concentración de ésteres metílicos, g/mL	
	Final
Palmitato	0,0083
Palmitoleato	0,0004
Estearato	0,0037
Oleato	0,1230
Linoleato	0,0353
Linolenato	0,0216
Erucato	0,0000
Total	0,1922
Total, % EM	21,32

Tabla 3.35 - Experimento N° 42

Características Generales del Experimento						
Catalizador		Ba(OH) ₂				
Concentración catalizador, %		0,7				
Relación molar MeOH:aceite		12:1				
Temperatura de reacción, °C		100				
Presión, bar		2				
Aceite		Colza				
Co-solvente		-				
Relación molar MeOH:Co-solvente		-				
Propiedades finales del biodiesel						
Porcentaje final de ésteres metílicos, %		87,2				
Densidad a 15 °C, kg.m ⁻³		876,3				
Viscosidad a 40 °C, cSt		6,2				
Humedad, %		0,06				
Índice de acidez, mg _{KOH} ·(g _{muestra}) ⁻¹		0,76				
Índice de yodo, g _{I₂} ·(100g _{muestra}) ⁻¹		106,3				
Índice de saponificación, mg _{KOH} ·(g _{muestra}) ⁻¹		175,8				
Evolución de la concentración de ésteres metílicos, g/mL						
t, min	0	15	30	45	60	Final
Palmitato	0,0340	0,0295	0,0355	0,0359	0,0370	0,0411
Palmitoleato	0,0008	0,0000	0,0010	0,0007	0,0007	0,0000
Estearato	0,0127	0,0123	0,0136	0,0138	0,0138	0,0167
Oleato	0,3037	0,3482	0,3348	0,3355	0,3411	0,3986
Linoleato	0,1620	0,1577	0,1787	0,1787	0,1817	0,2117
Linolenato	0,0847	0,0668	0,0743	0,0750	0,0760	0,0866
Erucato	0,0708	0,0745	0,0731	0,0850	0,0772	0,0065
Total	0,6688	0,6891	0,7108	0,7246	0,7276	0,7612
Total, % EM	76,58	78,90	81,40	82,97	83,31	87,16

Tabla 3.36 - Experimento N° 43

Características Generales del Experimento						
Catalizador			LiOH			
Concentración catalizador, %			0,7			
Relación molar MeOH:aceite			12:1			
Temperatura de reacción, °C			100			
Presión, bar			2			
Aceite			Colza			
Co-solvente			-			
Relación molar MeOH:Co-solvente			-			
Propiedades finales del biodiesel						
Porcentaje final de ésteres metílicos, %			95,5			
Densidad a 15 °C, kg.m ⁻³			875,2			
Viscosidad a 40 °C, cSt			4,8			
Humedad, %			0,07			
Índice de acidez, mg _{KOH} ·(g _{muestra}) ⁻¹			0,76			
Índice de yodo, g _{I₂} ·(100g _{muestra}) ⁻¹			113,5			
Índice de saponificación, mg _{KOH} ·(g _{muestra}) ⁻¹			181,4			
Evolución de la concentración de ésteres metílicos, g/mL						
t, min	0	15	30	45	60	Final
Palmitato	0,0370	0,039	0,0379	0,0404	0,0404	0,0427
Palmitoleato	0,0005	0,0005	0,0005	0,0005	0,0005	0,0005
Estearato	0,0122	0,012	0,0124	0,0131	0,0133	0,0141
Oleato	0,3371	0,3418	0,3426	0,3674	0,3716	0,3929
Linoleato	0,1785	0,1805	0,1812	0,1944	0,1963	0,2040
Linolenato	0,0723	0,0732	0,0740	0,0790	0,0797	0,0806
Erucato	0,0812	0,0791	0,0790	0,0858	0,0863	0,1014
Total	0,7188	0,7260	0,7276	0,7806	0,7881	0,8361
Total, % EM	82,13	82,95	83,12	89,19	90,04	95,52

Tabla 3.37 - Experimento N° 44

Características Generales del Experimento					
Catalizador		ac. P-TS			
Concentración catalizador, %		0,3			
Relación molar MeOH:aceite		12:1			
Temperatura de reacción, °C		100			
Presión, bar		2			
Aceite		Colza			
Co-solvente		-			
Relación molar MeOH:Co-solvente		-			
Propiedades finales del biodiesel					
Porcentaje final de ésteres metílicos, %		66,3			
Densidad a 15 °C, kg.m ⁻³		880,9			
Viscosidad a 40 °C, cSt		8,4			
Humedad, %		0,05			
Índice de acidez, mg _{KOH} ·(g _{muestra}) ⁻¹		0,38			
Índice de yodo, g _{I₂} ·(100g _{muestra}) ⁻¹		109,5			
Índice de saponificación, mg _{KOH} ·(g _{muestra}) ⁻¹		179,2			
Evolución de la concentración de ésteres metílicos, g/mL					
t, min	0	30	45	60	Final
Palmitato	0,0007	0,0078	0,0128	0,0000	0,0313
Palmitoleato	0,0000	0,0000	0,0000	0,0172	0,0004
Estearato	0,0002	0,0025	0,0037	0,0046	0,0100
Oleato	0,0053	0,0676	0,1053	0,1366	0,2714
Linoleato	0,0020	0,0326	0,0508	0,0668	0,1419
Linolenato	0,0016	0,0164	0,0285	0,0292	0,0579
Erucato	0,0013	0,0183	0,0244	0,0301	0,0633
Total	0,0111	0,1452	0,2254	0,2843	0,5760
Total, % EM	1,27	16,71	25,94	32,71	66,30

Tabla 3.38 - Experimento N° 45

Características Generales del Experimento						
Catalizador			ac. P-TS			
Concentración catalizador, %			0,7			
Relación molar MeOH:aceite			12:1			
Temperatura de reacción, °C			100			
Presión, bar			2			
Aceite			Colza			
Co-solvente			-			
Relación molar MeOH:Co-solvente			-			
Propiedades finales del biodiesel						
Porcentaje final de ésteres metílicos, %			81,5			
Densidad a 15 °C, kg.m ⁻³			873,3			
Viscosidad a 40 °C, cSt			6,6			
Humedad, %			0,05			
Índice de acidez, mg _{KOH} ·(g _{muestra}) ⁻¹			0,37			
Índice de yodo, g _{I₂} ·(100g _{muestra}) ⁻¹			116,3			
Índice de saponificación, mg _{KOH} ·(g _{muestra}) ⁻¹			170,4			
Evolución de la concentración de ésteres metílicos, g/mL						
t, min	0	15	30	45	60	Final
Palmitato	0,0008	0,0047	0,0159	0,0250	0,0285	0,0379
Palmitoleato	0,0000	0,0000	0,0006	0,0007	0,0010	0,0008
Estearato	0,0002	0,0018	0,0063	0,0096	0,0111	0,0143
Oleato	0,0055	0,0372	0,1343	0,2116	0,2491	0,3493
Linoleato	0,0025	0,0184	0,0697	0,1115	0,1323	0,1861
Linolenato	0,0015	0,0082	0,0291	0,0458	0,0535	0,0966
Erucato	0,0018	0,0094	0,0288	0,0410	0,0535	0,0263
Total	0,0123	0,0797	0,2846	0,4451	0,5291	0,7114
Total, % EM	1,41	9,12	32,59	50,97	60,59	81,46

Tabla 3.39 - Experimento N° 46

Características Generales del Experimento						
Catalizador			ac. P-TS			
Concentración catalizador, %			1,0			
Relación molar MeOH:aceite			12:1			
Temperatura de reacción, °C			100			
Presión, bar			2			
Aceite			Colza			
Co-solvente			-			
Relación molar MeOH:Co-solvente			-			
Propiedades finales del biodiesel						
Porcentaje final de ésteres metílicos, %			89,8			
Densidad a 15 °C, kg.m ⁻³			872,9			
Viscosidad a 40 °C, cSt			5,6			
Humedad, %			0,05			
Índice de acidez, mg _{KOH} ·(g _{muestra}) ⁻¹			0,68			
Índice de yodo, g _{I₂} ·(100g _{muestra}) ⁻¹			108,6			
Índice de saponificación, mg _{KOH} ·(g _{muestra}) ⁻¹			172,0			
Evolución de la concentración de ésteres metílicos, g/mL						
t, min	0	15	30	45	60	Final
Palmitato	0,0025	0,0085	0,0253	0,0310	0,0329	0,0452
Palmitoleato	0,0006	0,0003	0,0007	0,0011	0,0011	0,0015
Estearato	0,0005	0,0032	0,0100	0,0119	0,0128	0,0181
Oleato	0,0194	0,0676	0,2207	0,2682	0,2886	0,4113
Linoleato	0,0090	0,0337	0,1154	0,1420	0,1542	0,2190
Linolenato	0,0051	0,0149	0,0476	0,0752	0,0621	0,0887
Erucato	0,0031	0,0000	0,0154	0,0111	0,0614	0,0000
Total	0,0402	0,1281	0,4352	0,5405	0,6131	0,7838
Total, % EM	4,61	14,61	49,86	61,92	70,24	89,80

Tabla 3.40 - Experimento N° 47

Características Generales del Experimento						
Catalizador			ac. P-TS			
Concentración catalizador, %			1,5			
Relación molar MeOH:aceite			12:1			
Temperatura de reacción, °C			100			
Presión, bar			2			
Aceite			Colza			
Co-solvente			-			
Relación molar MeOH:Co-solvente			-			
Propiedades finales del biodiesel						
Porcentaje final de ésteres metílicos, %			95,0			
Densidad a 15 °C, kg.m ⁻³			869,1			
Viscosidad a 40 °C, cSt			5,0			
Humedad, %			0,04			
Índice de acidez, mg _{KOH} ·(g _{muestra}) ⁻¹			0,84			
Índice de yodo, g _{I2} ·(100g _{muestra}) ⁻¹			112,8			
Índice de saponificación, mg _{KOH} ·(g _{muestra}) ⁻¹			172,5			
Evolución de la concentración de ésteres metílicos, g/mL						
t, min	0	15	30	45	60	Final
Palmitato	0,0013	0,0167	0,0329	0,0344	0,0382	0,0432
Palmitoleato	0,0000	0,0004	0,0008	0,0000	0,0000	0,0015
Estearato	0,0004	0,0061	0,0118	0,0126	0,0148	0,0176
Oleato	0,0096	0,1388	0,2821	0,3101	0,3578	0,4019
Linoleato	0,0042	0,0721	0,1504	0,1660	0,1911	0,2141
Linolenato	0,0060	0,0432	0,0625	0,0689	0,0793	0,1025
Erucato	0,0016	0,0094	0,0000	0,0028	0,0086	0,0448
Total	0,0231	0,2865	0,5404	0,5949	0,6899	0,8257
Total, % EM	2,66	32,97	62,18	68,45	79,38	95,00

Tabla 3.41 - Experimento N° 49

Características Generales del Experimento	
Catalizador	AlCl ₃
Concentración catalizador, %	0,7
Relación molar MeOH:aceite	12:1
Temperatura de reacción, °C	100
Presión, bar	3
Aceite	Colza
Co-solvente	-
Relación molar MeOH:Co-solvente	-
Propiedades finales del biodiesel	
Porcentaje final de ésteres metílicos, %	16,7
Densidad a 15 °C, kg.m ⁻³	906,2
Viscosidad a 40 °C, cSt	24,6
Humedad, %	0,08
Índice de acidez, mg _{KOH} ·(g _{muestra}) ⁻¹	0,13
Índice de yodo, g _{I₂} ·(100g _{muestra}) ⁻¹	111,0
Índice de saponificación, mg _{KOH} ·(g _{muestra}) ⁻¹	180,2
Concentración de ésteres metílicos, g/mL	
	Final
Palmitato	0,0080
Palmitoleato	0,0000
Estearato	0,0028
Oleato	0,0684
Linoleato	0,0333
Linolenato	0,0157
Erucato	0,0235
Total	0,1517
Total, % EM	16,75

Tabla 3.42 - Experimento N° 50

Características Generales del Experimento					
Catalizador			BF ₃		
Concentración catalizador, %			0,7		
Relación molar MeOH:aceite			12:1		
Temperatura de reacción, °C			100		
Presión, bar			3		
Aceite			Colza		
Co-solvente			-		
Relación molar MeOH:Co-solvente			-		
Propiedades finales del biodiesel					
Porcentaje final de ésteres metílicos, %			44,8		
Densidad a 15 °C, kg.m ⁻³			892,1		
Viscosidad a 40 °C, cSt			13,6		
Humedad, %			0,07		
Índice de acidez, mg _{KOH} ·(g _{muestra}) ⁻¹			0,18		
Índice de yodo, g _{I₂} ·(100g _{muestra}) ⁻¹			109,5		
Índice de saponificación, mg _{KOH} ·(g _{muestra}) ⁻¹			180,2		
Evolución de la concentración de ésteres metílicos, g/mL					
t, min	0	15	30	45	Final
Palmitato	0,0011	0,0025	0,0069	0,0095	0,0191
Palmitoleato	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Estearato	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0062
Oleato	0,0088	0,0217	0,0615	0,0847	0,1855
Linoleato	0,0035	0,0096	0,0289	0,0405	0,0894
Linolenato	0,0111	0,0107	0,0157	0,0210	0,0418
Erucato	0,0018	0,0080	0,0213	0,0290	0,0637
Total	0,0263	0,0524	0,1343	0,1847	0,4058
Total, % EM	2,90	5,79	14,83	20,38	44,78

Tabla 3.43 - Experimento N° 51

Características Generales del Experimento						
Catalizador			KOH			
Concentración catalizador, %			0,7			
Relación molar MeOH:aceite			12:1			
Temperatura de reacción, °C			100			
Presión, bar			3			
Aceite			Colza			
Co-solvente			Hexano			
Relación molar MeOH:Co-solvente			1:0,3			
Propiedades finales del biodiesel						
Porcentaje final de ésteres metílicos, %			96,0			
Densidad a 15 °C, kg.m ⁻³			862,8			
Viscosidad a 40 °C, cSt			4,4			
Humedad, %			0,13			
Índice de acidez, mg _{KOH} ·(g _{muestra}) ⁻¹			0,51			
Índice de yodo, g _{I₂} ·(100g _{muestra}) ⁻¹			111,7			
Índice de saponificación, mg _{KOH} ·(g _{muestra}) ⁻¹			167,3			
Evolución de la concentración de ésteres metílicos, g/mL						
t, min	0	15	30	45	60	Final
Palmitato	0,0395	0,0398	0,0397	0,0407	0,0411	0,0429
Palmitoleato	0,0014	0,0014	0,0014	0,0014	0,0014	0,0015
Estearato	0,0164	0,0101	0,0093	0,0167	0,0283	0,0169
Oleato	0,3668	0,3732	0,3707	0,3781	0,3836	0,3855
Linoleato	0,1949	0,2005	0,1987	0,2028	0,2054	0,2060
Linolenato	0,078	0,0898	0,0801	0,092	0,0827	0,0908
Erucato	0,0825	0,0816	0,0819	0,0844	0,0865	0,0813
Total	0,7796	0,7964	0,7818	0,816	0,8291	0,8249
Total, % EM	90,35	92,30	90,61	94,68	96,09	95,96

Tabla 3.44 - Experimento N° 52

Características Generales del Experimento					
Catalizador		KOH			
Concentración catalizador, %		0,7			
Relación molar MeOH:aceite		12:1			
Temperatura de reacción, °C		100			
Presión, bar		4			
Aceite		Colza			
Co-solvente		Hexano			
Relación molar MeOH:Co-solvente		1:0,5			
Propiedades finales del biodiesel					
Porcentaje final de ésteres metílicos, %		95,4			
Densidad a 15 °C, kg.m ⁻³		859,6			
Viscosidad a 40 °C, cSt		4,1			
Humedad, %		0,10			
Índice de acidez, mg _{KOH} ·(g _{muestra}) ⁻¹		0,38			
Índice de yodo, g _{I₂} ·(100g _{muestra}) ⁻¹		112,9			
Índice de saponificación, mg _{KOH} ·(g _{muestra}) ⁻¹		172,3			
Evolución de la concentración de ésteres metílicos, g/mL					
t, min	0	15	30	45	Final
Palmitato	0,0371	0,0382	0,0373	0,0390	0,0411
Palmitoleato	0,0013	0,0015	0,0014	0,0016	0,0016
Estearato	0,0156	0,0158	0,0158	0,0165	0,0170
Oleato	0,3515	0,3533	0,3551	0,3714	0,3840
Linoleato	0,1879	0,1896	0,1903	0,1992	0,2060
Linolenato	0,0759	0,0765	0,0769	0,0804	0,0831
Erucato	0,0810	0,0795	0,0826	0,0853	0,0868
Total	0,7504	0,7543	0,7595	0,7933	0,8197
Total, % EM	87,30	87,66	88,35	92,29	95,36

Tabla 3.45 - Experimento N° 53

Características Generales del Experimento					
Catalizador			KOH		
Concentración catalizador, %			0,7		
Relación molar MeOH:aceite			12:1		
Temperatura de reacción, °C			100		
Presión, bar			4		
Aceite			Colza		
Co-solvente			Hexano		
Relación molar MeOH:Co-solvente			1:0,7		
Propiedades finales del biodiesel					
Porcentaje final de ésteres metílicos, %			96,8		
Densidad a 15 °C, kg.m ⁻³			859,7		
Viscosidad a 40 °C, cSt			4,0		
Humedad, %			0,06		
Índice de acidez, mg _{KOH} ·(g _{muestra}) ⁻¹			0,20		
Índice de yodo, g _{I₂} ·(100g _{muestra}) ⁻¹			111,7		
Índice de saponificación, mg _{KOH} ·(g _{muestra}) ⁻¹			169,0		
Evolución de la concentración de ésteres metílicos, g/mL					
t, min	0	15	30	45	Final
Palmitato	0,0366	0,0371	0,0374	0,0400	0,0422
Palmitoleato	0,0013	0,0013	0,0013	0,0013	0,0015
Estearato	0,0152	0,0148	0,0150	0,0168	0,0173
Oleato	0,3047	0,3374	0,3401	0,3752	0,3912
Linoleato	0,1841	0,1813	0,1825	0,2007	0,2096
Linolenato	0,0746	0,0729	0,0833	0,0819	0,0846
Erucato	0,0760	0,0712	0,0714	0,0824	0,0861
Total	0,6924	0,7161	0,7311	0,7984	0,8324
Total, % EM	80,54	83,29	85,04	92,86	96,82

Tabla 3.46 - Experimento N° 54

Características Generales del Experimento	
Catalizador	KOH
Concentración catalizador, %	1,0
Relación molar MeOH:aceite	24:1
Temperatura de reacción, °C	150
Presión, bar	1
Aceite	Soja
Co-solvente	-
Relación molar MeOH:Co-solvente	-
Propiedades finales del biodiesel	
Porcentaje final de ésteres metílicos, %	97,8
Densidad a 15 °C, kg.m ⁻³	871,7
Viscosidad a 40 °C, cSt	4,4
Índice de acidez, mg _{KOH} ·(g _{muestra}) ⁻¹	0,39
Índice de yodo, g _{I₂} ·(100g _{muestra}) ⁻¹	116,5
Índice de saponificación, mg _{KOH} ·(g _{muestra}) ⁻¹	168,0
Concentración de ésteres metílicos, g/mL	
	Final
Palmitato	0,0991
Palmitoleato	0,0007
Estearato	0,0289
Oleato	0,2266
Linoleato	0,4457
Linolenato	0,0489
Erucato	0,0026
Total	0,8526
Total, % EM	97,81

Tabla 3.47 - Experimento N° 55

Características Generales del Experimento	
Catalizador	KOH
Concentración catalizador, %	1,0
Relación molar MeOH:aceite	24:1
Temperatura de reacción, °C	150
Presión, bar	1
Aceite	Girasol
Co-solvente	-
Relación molar MeOH:Co-solvente	-
Propiedades finales del biodiesel	
Porcentaje final de ésteres metílicos, %	89,9
Densidad a 15 °C, kg.m ⁻³	876,2
Viscosidad a 40 °C, cSt	4,7
Índice de acidez, mg _{KOH} ·(g _{muestra}) ⁻¹	0,30
Índice de yodo, g _{I₂} ·(100g _{muestra}) ⁻¹	127,4
Índice de saponificación, mg _{KOH} ·(g _{muestra}) ⁻¹	179,6
Concentración de ésteres metílicos, g/mL	
	Final
Palmitato	0,0542
Palmitoleato	0,0012
Estearato	0,0304
Oleato	0,2340
Linoleato	0,4543
Linolenato	0,0008
Erucato	0,0025
Total	0,7773
Total, % EM	89,89

3.4. TRANSESTERIFICACIÓN CON CO-SOLVENTES

El objetivo principal de este apartado ha sido la obtención de biodiesel a partir de aceite de colza utilizando metanol como alcohol de transesterificación y empleando diferentes co-solventes.

Una vez logrado este objetivo, se busca encontrar las condiciones óptimas para el desarrollo de esta reacción. Para ello se ha estudiado la influencia de diferentes variables sobre el proceso de transesterificación. Como se ha indicado, las variables estudiadas fueron el tipo y la cantidad de catalizador, la velocidad de agitación, la temperatura del medio de reacción, la relación molar metanol:aceite y la relación molar metanol:co-solvente. Los intervalos de variabilidad de las condiciones de reacción en estudio se exponen en la tabla 2.4.

Una vez más, en este apartado, debido a problemas indicados anteriormente, no fue posible analizar todas las muestras a lo largo del tiempo de reacción. Por este motivo, en algunas tablas, apenas se presenta la composición en esteres metílicos de lo producto final (biodiesel).

3.4.1. Influencia de la relación molar metanol:aceite

La influencia de la relación molar metanol:aceite se ha analizado mediante tres experimentos variando esta relación de 6:1 a 12:1 (experimentos 56 a 59 de la tabla 2.4), con el objetivo de determinar la relación molar óptima del proceso. Las demás condiciones de reacción han sido: 1,0% de catalizador, 30 °C, 700 rpm y 1:1 de relación molar metanol:EDE. Los resultados obtenidos en este estudio se muestran en las tablas 3.48 a 3.50.

3.4.2. Influencia de la cantidad de catalizador

La influencia de la cantidad de catalizador, se ha estudiado realizando tres experimentos (experimentos 57, 59 y 60 de la tabla 2.4) con concentraciones de catalizador comprendidas entre 0,5, y 1,0 % en peso de catalizador respecto a la cantidad inicial de aceite. Las demás condiciones de reacción han sido: 30 °C, 700 rpm, 9:1 de relación molar metanol:aceite y 1:1 de relación molar metanol:EDE. Los resultados obtenidos en este estudio se muestran en las tablas 3.49, 3.51 y 3.52.

3.4.3. Influencia de la relación molar metanol:co-solvente

La influencia de la relación molar metanol:co-solvente se ha analizado mediante cuatro experimentos variando esta relación de 1:0,0 a 1:2 (experimentos 59 y 61 a 64 de la tabla 2.4), con el objetivo de determinar la relación molar óptima del proceso. Las

demás condiciones de reacción han sido: 0,7% de catalizador, 30 °C, 700 rpm y 9:1 de relación molar metanol:aceite. Los resultados obtenidos en este estudio se muestran en las tablas 3.51 y 3.53 a 3.56.

3.4.4. Influencia de la velocidad de agitación

Para el estudio de la influencia de la velocidad de agitación se han llevado a cabo cuatro experimentos, utilizando velocidades de agitación de 500, 700, 900 y 1100 rpm, respectivamente (experimentos 59 y 65 a 67 de la tabla 2.4). Las demás condiciones de reacción han sido: 0,7% de catalizador, 30°C, 9:1 de relación molar metanol:aceite y 1:1 de relación molar metanol:EDE. Los resultados obtenidos en este estudio se muestran en las tablas 3.51, 3.57 a 3.59.

3.4.5. Influencia de la temperatura de reacción

Para el estudio de la influencia de la temperatura de reacción se han llevado a cabo cinco experimentos, empleando temperaturas de reacción de 20 a 40°C (experimentos 59 y 68 a 71 de la tabla 2.4). Las demás condiciones de reacción han sido: 0,7% de catalizador, 700 rpm, 9:1 de relación molar metanol:aceite y 1:1 de relación molar metanol:EDE. Los resultados obtenidos en este estudio se muestran en las tablas 3.51 y 3.60 a 3.63.

3.4.6. Reacción de transesterificación empleando otros catalizadores

En este apartado se ha estudiado el uso de otros catalizadores alcalinos (hidróxido de bario, $\text{Ba(OH)}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ y hidróxido de litio, LiOH) y catalizadores ácidos (cloruro de aluminio anhidro, AlCl_3 , cloruro de zinc, ZnCl_2 , trifluoruro de boro, 14% en metanol, $\text{CH}_3\text{BF}_3\text{O}$ y ácido p-toluensulfónico monohidratado (experimentos 72 a 77 de la tabla 2.2). Las demás condiciones de reacción han sido: 0,7% de catalizador, 30 °C, 700 rpm, 9:1 de relación molar metanol:aceite y 1:1 de relación molar metanol:EDE.

Para los experimentos con catalizadores ácidos, en las condiciones de reacción usadas, no se ha verificado conversión en biodiesel. Los resultados obtenidos en los experimentos 72 y 73 se muestran en las tablas 3.64 y 3.65.

3.4.7. Influencia del tipo de co-solvente

Para un estudio más completo otros compuestos (tabla 2.3) fueran testados como co-solventes (experimentos 78 a 82 de la tabla 2.4). Las demás condiciones de reacción han sido: 0,7% de catalizador, 30 °C, 700 rpm, 9:1 MeOH:aceite y 1:1 de relación molar metanol:EDE. Los resultados obtenidos en este estudio se muestran en las tablas 3.66 a 3.70.

Tabla 3.48 - Experimento N° 56

Características Generales del Experimento	
Catalizador	KOH
Concentración catalizador, %	1,0
Relación molar MeOH:aceite	12:1
Velocidad de agitación, rpm	700
Temperatura de reacción, °C	30
Aceite	Colza
Co-solvente	Éter di-etílico
Relación molar MeOH:Co-solvente	1:1
Propiedades finales del biodiesel	
Porcentaje final de ésteres metílicos, %	91,5
Densidad a 15 °C, kg.m⁻³	874,3
Viscosidad a 40 °C, cSt	4,8
Concentración de ésteres metílicos, g/mL	
	Final
Palmitato	0,0390
Palmitoleato	0,0012
Estearato	0,0164
Oleato	0,3627
Linoleato	0,2029
Linolenato	0,0865
Erucato	0,0902
Total	0,7990
Total, % EM	91,50

Tabla 3.49 - Experimento N° 57

Características Generales del Experimento	
Catalizador	KOH
Concentración catalizador, %	1,0
Relación molar MeOH:aceite	9:1
Velocidad de agitación, rpm	700
Temperatura de reacción, °C	30
Aceite	Colza
Co-solvente	Éter di-etílico
Relación molar MeOH:Co-solvente	1:1
Propiedades finales del biodiesel	
Porcentaje final de ésteres metílicos, %	93,7
Densidad a 15 °C, kg.m ⁻³	875,1
Viscosidad a 40 °C, cSt	4,6
Concentración de ésteres metílicos, g/mL	
	Final
Palmitato	0,0248
Palmitoleato	0,0012
Estearato	0,0171
Oleato	0,3831
Linoleato	0,2146
Linolenato	0,0918
Erucato	0,0872
Total	0,8199
Total, % EM	93,70

Tabla 3.50 - Experimento N° 58

Características Generales del Experimento	
Catalizador	KOH
Concentración catalizador, %	1,0
Relación molar MeOH:aceite	6:1
Velocidad de agitación, rpm	700
Temperatura de reacción, °C	30
Aceite	Colza
Co-solvente	Éter di-etílico
Relación molar MeOH:Co-solvente	1:1
Propiedades finales del biodiesel	
Porcentaje final de ésteres metílicos, %	87,6
Densidad a 15 °C, kg.m⁻³	873,2
Viscosidad a 40 °C, cSt	5,0
Concentración de ésteres metílicos, g/mL	
	Final
Palmitato	0,0374
Palmitoleato	0,0011
Estearato	0,0157
Oleato	0,3471
Linoleato	0,1942
Linolenato	0,0828
Erucato	0,0864
Total	0,7647
Total, % EM	87,58

Tabla 3.51 - Experimento N° 59

Características Generales del Experimento									
Catalizador					KOH				
Concentración catalizador, %					0,7				
Relación molar MeOH:aceite					9:1				
Velocidad de agitación, rpm					700				
Temperatura de reacción, °C					30				
Aceite					Colza				
Co-solvente					Éter di-etílico				
Relación molar MeOH:Co-solvente					1:1				
Propiedades finales del biodiesel									
Porcentaje final de ésteres metílicos, %					97,6				
Densidad a 15 °C, kg.m ⁻³					868,6				
Viscosidad a 40 °C, cSt					4,5				
Humedad, %					0,07				
Índice de acidez, mg _{KOH} ·(g _{muestra}) ⁻¹					0,23				
Índice de yodo, g _{I₂} ·(100g _{muestra}) ⁻¹					111,9				
Índice de saponificación, mg _{KOH} ·(g _{muestra}) ⁻¹					174,4				
POFF, °C					-2				
Punto de inflamación, °C					178				
Punto de combustión, °C					192				
Evolución de la concentración de ésteres metílicos, g/mL									
t, min	5	10	15	30	45	60	90	120	Final
Palmitato	0,0337	0,0312	0,0342	0,0399	0,0405	0,0410	0,0426	0,0409	0,0419
Palmitoleato	0,0011	0,0010	0,0011	0,0001	0,0001	0,0013	0,0014	0,0013	0,0011
Estearato	0,0138	0,0131	0,0142	0,0164	0,0163	0,0170	0,0174	0,0175	0,0172
Oleato	0,3017	0,2876	0,2993	0,3625	0,3769	0,3797	0,3854	0,3849	0,3859
Linoleato	0,1684	0,1594	0,1653	0,2038	0,2033	0,2125	0,2166	0,2129	0,2163
Linolenato	0,0695	0,0667	0,0658	0,0863	0,0819	0,0872	0,0884	0,0860	0,0925
Erucato	0,0003	0,0708	0,0742	0,0877	0,0815	0,0882	0,0928	0,0955	0,0928
Total	0,5884	0,6297	0,6540	0,7968	0,8006	0,8270	0,8445	0,8389	0,8477
Total, % EM	72,45	72,56	75,36	91,82	93,53	95,31	96,08	96,48	97,60

Tabla 3.52 - Experimento N° 60

Características Generales del Experimento	
Catalizador	KOH
Concentración catalizador, %	0,5
Relación molar MeOH:aceite	6:1
Velocidad de agitación, rpm	700
Temperatura de reacción, °C	30
Aceite	Colza
Co-solvente	Éter di-etílico
Relación molar MeOH:Co-solvente	1:1
Propiedades finales del biodiesel	
Porcentaje final de ésteres metílicos, %	91,2
Densidad a 15 °C, kg.m⁻³	874,7
Viscosidad a 40 °C, cSt	5,0
Concentración de ésteres metílicos, g/mL	
	Final
Palmitato	0,0405
Palmitoleato	0,0010
Estearato	0,0162
Oleato	0,3633
Linoleato	0,2052
Linolenato	0,0873
Erucato	0,0842
Total	0,7977
Total, % EM	91,20

Tabla 3.53 - Experimento N° 61

Características Generales del Experimento									
Catalizador					KOH				
Concentración catalizador, %					0,7				
Relación molar MeOH:aceite					9:1				
Velocidad de agitación, rpm					700				
Temperatura de reacción, °C					30				
Aceite					Colza				
Co-solvente					-				
Relación molar MeOH:Co-solvente					-				
Propiedades finales del biodiesel									
Porcentaje final de ésteres metílicos, %					89,8				
Densidad a 15 °C, kg.m ⁻³					873,6				
Viscosidad a 40 °C, cSt					5,1				
Humedad, %					0,07				
Índice de acidez, mg _{KOH} ·(g _{muestra}) ⁻¹					0,13				
Índice de yodo, g _{I₂} ·(100g _{muestra}) ⁻¹					119,0				
Índice de saponificación, mg _{KOH} ·(g _{muestra}) ⁻¹					170,3				
POFF, °C					-4				
Punto de inflamación, °C					187				
Punto de combustión, °C					195				
Evolución de la concentración de ésteres metílicos, g/mL									
t, min	5	10	15	30	45	60	90	120	Final
Palmitato	0,0050	0,0219	0,0261	0,0276	0,0328	0,0373	0,0362	0,0370	0,0384
Palmitoleato	0,0002	0,0007	0,0010	0,0009	0,0013	0,0011	0,0014	0,0014	0,0015
Estearato	0,0021	0,0089	0,0106	0,0110	0,0141	0,0160	0,0152	0,0155	0,0164
Oleato	0,0448	0,2012	0,2373	0,2946	0,3107	0,3223	0,3356	0,3438	0,3581
Linoleato	0,0256	0,1141	0,1340	0,1413	0,1740	0,1967	0,1886	0,1935	0,2001
Linolenato	0,0179	0,0556	0,0553	0,0584	0,0704	0,0817	0,0818	0,0782	0,0815
Erucato	0,0101	0,0433	0,0485	0,0519	0,0704	0,0781	0,0704	0,0730	0,0882
Total	0,1055	0,4458	0,5129	0,5857	0,6738	0,7332	0,7292	0,7424	0,7841
Total, % EM	12,00	50,70	58,32	66,61	76,63	83,38	82,92	84,42	89,76

Tabla 3.54 - Experimento N° 62

Características Generales del Experimento	
Catalizador	KOH
Concentración catalizador, %	0,7
Relación molar MeOH:aceite	9:1
Velocidad de agitación, rpm	700
Temperatura de reacción, °C	30
Aceite	Colza
Co-solvente	Éter di-etílico
Relación molar MeOH:Co-solvente	1:0,5
Propiedades finales del biodiesel	
Porcentaje final de ésteres metílicos, %	96,2
Densidad a 15 °C, kg.m⁻³	868,6
Viscosidad a 40 °C, cSt	4,6
Concentración de ésteres metílicos, g/mL	
	Final
Palmitato	0,0423
Palmitoleato	0,0011
Estearato	0,0169
Oleato	0,3805
Linoleato	0,2159
Linolenato	0,0906
Erucato	0,0886
Total	0,8360
Total, % EM	96,24

Tabla 3.55 - Experimento N° 63

Características Generales del Experimento	
Catalizador	KOH
Concentración catalizador, %	0,7
Relación molar MeOH:aceite	9:1
Velocidad de agitación, rpm	700
Temperatura de reacción, °C	30
Aceite	Colza
Co-solvente	Éter di-etílico
Relación molar MeOH:Co-solvente	1:1,5
Propiedades finales del biodiesel	
Porcentaje final de ésteres metílicos, %	96,0
Densidad a 15 °C, kg.m⁻³	872,9
Viscosidad a 40 °C, cSt	4,8
Concentración de ésteres metílicos, g/mL	
	Final
Palmitato	0,0419
Palmitoleato	0,0011
Estearato	0,0168
Oleato	0,3801
Linoleato	0,2149
Linolenato	0,0921
Erucato	0,0907
Total	0,8375
Total, % EM	95,95

Tabla 3.56 - Experimento Nº 64

Características Generales del Experimento	
Catalizador	KOH
Concentración catalizador, %	0,7
Relación molar MeOH:aceite	9:1
Velocidad de agitación, rpm	700
Temperatura de reacción, °C	30
Aceite	Colza
Co-solvente	Éter di-etílico
Relación molar MeOH:Co-solvente	1:2,0
Propiedades finales del biodiesel	
Porcentaje final de ésteres metílicos, %	93,9
Densidad a 15 °C, kg.m⁻³	867,8
Viscosidad a 40 °C, cSt	4,9
Concentración de ésteres metílicos, g/mL	
	Final
Palmitato	0,0423
Palmitoleato	0,0011
Estearato	0,0166
Oleato	0,3702
Linoleato	0,2094
Linolenato	0,0896
Erucato	0,0859
Total	0,8150
Total, % EM	93,91

Tabla 3.57 - Experimento N° 65

Características Generales del Experimento	
Catalizador	KOH
Concentración catalizador, %	0,7
Relación molar MeOH:aceite	9:1
Velocidad de agitación, rpm	500
Temperatura de reacción, °C	30
Aceite	Colza
Co-solvente	Éter di-etílico
Relación molar MeOH:Co-solvente	1:1
Propiedades finales del biodiesel	
Porcentaje final de ésteres metílicos, %	96,5
Densidad a 15 °C, kg.m⁻³	869,3
Viscosidad a 40 °C, cSt	4,6
Concentración de ésteres metílicos, g/mL	
	Final
Palmitato	0,0422
Palmitoleato	0,0011
Estearato	0,0170
Oleato	0,3801
Linoleato	0,2148
Linolenato	0,0919
Erucato	0,0918
Total	0,8389
Total, % EM	96,50

Tabla 3.58 - Experimento N° 66

Características Generales del Experimento	
Catalizador	KOH
Concentración catalizador, %	0,7
Relación molar MeOH:aceite	9:1
Velocidad de agitación, rpm	900
Temperatura de reacción, °C	30
Aceite	Colza
Co-solvente	Éter di-etílico
Relación molar MeOH:Co-solvente	1:1
Propiedades finales del biodiesel	
Porcentaje final de ésteres metílicos, %	95,1
Densidad a 15 °C, kg.m⁻³	877,0
Viscosidad a 40 °C, cSt	4,6
Concentración de ésteres metílicos, g/mL	
	Final
Palmitato	0,0425
Palmitoleato	0,0011
Estearato	0,0170
Oleato	0,3786
Linoleato	0,2135
Linolenato	0,0912
Erucato	0,0900
Total	0,8339
Total, % EM	95,09

Tabla 3.59 - Experimento N° 67

Características Generales del Experimento	
Catalizador	KOH
Concentración catalizador, %	0,7
Relación molar MeOH:aceite	9:1
Velocidad de agitación, rpm	1100
Temperatura de reacción, °C	30
Aceite	Colza
Co-solvente	Éter di-etílico
Relación molar MeOH:Co-solvente	1:1
Propiedades finales del biodiesel	
Porcentaje final de ésteres metílicos, %	96,7
Densidad a 15 °C, kg.m⁻³	874,7
Viscosidad a 40 °C, cSt	4,6
Concentración de ésteres metílicos, g/mL	
	Final
Palmitato	0,0424
Palmitoleato	0,0011
Estearato	0,0171
Oleato	0,3831
Linoleato	0,2165
Linolenato	0,0926
Erucato	0,0933
Total	0,8460
Total, % EM	96,71

Tabla 3.60 - Experimento N° 68

Características Generales del Experimento	
Catalizador	KOH
Concentración catalizador, %	0,7
Relación molar MeOH:aceite	9:1
Velocidad de agitación, rpm	700
Temperatura de reacción, °C	40
Aceite	Colza
Co-solvente	Éter di-etílico
Relación molar MeOH:Co-solvente	1:1
Propiedades finales del biodiesel	
Porcentaje final de ésteres metílicos, %	96,2
Densidad a 15 °C, kg.m⁻³	876,4
Viscosidad a 40 °C, cSt	4,6
Concentración de ésteres metílicos, g/mL	
	Final
Palmitato	0,0424
Palmitoleato	0,0013
Estearato	0,0173
Oleato	0,3832
Linoleato	0,2157
Linolenato	0,0925
Erucato	0,0910
Total	0,8434
Total, % EM	96,24

Tabla 3.61 - Experimento N° 69

Características Generales del Experimento	
Catalizador	KOH
Concentración catalizador, %	0,7
Relación molar MeOH:aceite	9:1
Velocidad de agitación, rpm	700
Temperatura de reacción, °C	35
Aceite	Colza
Co-solvente	Éter di-etílico
Relación molar MeOH:Co-solvente	1:1
Propiedades finales del biodiesel	
Porcentaje final de ésteres metílicos, %	96,4
Densidad a 15 °C, kg.m⁻³	867,6
Viscosidad a 40 °C, cSt	4,6
Concentración de ésteres metílicos, g/mL	
	Final
Palmitato	0,0419
Palmitoleato	0,0013
Estearato	0,0170
Oleato	0,3819
Linoleato	0,2148
Linolenato	0,0891
Erucato	0,0902
Total	0,8362
Total, % EM	96,38

Tabla 3.62 - Experimento N° 70

Características Generales del Experimento	
Catalizador	KOH
Concentración catalizador, %	0,7
Relación molar MeOH:aceite	9:1
Velocidad de agitación, rpm	700
Temperatura de reacción, °C	27
Aceite	Colza
Co-solvente	Éter di-etílico
Relación molar MeOH:Co-solvente	1:1
Propiedades finales del biodiesel	
Porcentaje final de ésteres metílicos, %	97,6
Densidad a 15 °C, kg.m⁻³	871,0
Viscosidad a 40 °C, cSt	4,9
Concentración de ésteres metílicos, g/mL	
	Final
Palmitato	0,0424
Palmitoleato	0,0015
Estearato	0,0101
Oleato	0,3919
Linoleato	0,2203
Linolenato	0,0901
Erucato	0,0938
Total	0,8502
Total, % EM	97,61

Tabla 3.63 - Experimento N° 71

Características Generales del Experimento	
Catalizador	KOH
Concentración catalizador, %	0,7
Relación molar MeOH:aceite	9:1
Velocidad de agitación, rpm	700
Temperatura de reacción, °C	20
Aceite	Colza
Co-solvente	Éter di-etílico
Relación molar MeOH:Co-solvente	1:1
Propiedades finales del biodiesel	
Porcentaje final de ésteres metílicos, %	96,2
Densidad a 15 °C, kg.m⁻³	870,7
Viscosidad a 40 °C, cSt	4,8
Concentración de ésteres metílicos, g/mL	
	Final
Palmitato	0,0411
Palmitoleato	0,0015
Estearato	0,0172
Oleato	0,3790
Linoleato	0,2129
Linolenato	0,0933
Erucato	0,0932
Total	0,8381
Total, % EM	96,25

Tabla 3.64 - Experimento N° 72

Características Generales del Experimento						
Catalizador	Ba(OH) ₂					
Concentración catalizador, %	0,7					
Relación molar MeOH:aceite	9:1					
Velocidad de agitación, rpm	700					
Temperatura de reacción, °C	30					
Aceite	Colza					
Co-solvente	Éter di-etílico					
Relación molar MeOH:Co-solvente	1:1					
Propiedades finales del biodiesel						
Porcentaje final de ésteres metílicos, %	76,8					
Densidad a 15 °C, kg.m ⁻³	879,4					
Viscosidad a 40 °C, cSt	6,7					
Humedad, %	0,13					
Índice de acidez, mg _{KOH} ·(g _{muestra}) ⁻¹	0,75					
Índice de yodo, g _{I₂} ·(100g _{muestra}) ⁻¹	106,8					
Índice de saponificación, mg _{KOH} ·(g _{muestra}) ⁻¹	180,7					
POFF, °C	-1					
Punto de inflamación, °C	184					
Punto de combustión, °C	194					
Evolución de la concentración de ésteres metílicos, g/mL						
t, min	15	30	45	60	90	Final
Palmitato	0,0315	0,0313	0,0310	0,0342	0,0390	0,0360
Palmitoleato	0,0004	0,0004	0,0014	0,0010	0,0011	0,0005
Estearato	0,0102	0,0096	0,0107	0,0133	0,0135	0,0116
Oleato	0,2776	0,2681	0,2905	0,3268	0,2190	0,3192
Linoleato	0,1454	0,1406	0,1530	0,1717	0,1964	0,1680
Linolenato	0,0599	0,0572	0,0629	0,0703	0,0802	0,0682
Erucato	0,0660	0,0602	0,0725	0,0785	0,0877	0,0724
Total	0,5909	0,5674	0,6220	0,6959	0,6369	0,6758
Total, % EM	67,20	64,52	70,73	79,14	72,42	76,85

Tabla 3.65 - Experimento N° 73

Características Generales del Experimento					
Catalizador	LiOH				
Concentración catalizador, %	0,7				
Relación molar MeOH:aceite	9:1				
Velocidad de agitación, rpm	700				
Temperatura de reacción, °C	30				
Aceite	Colza				
Co-solvente	Éter di-etílico				
Relación molar MeOH:Co-solvente	1:1				
Propiedades finales del biodiesel					
Porcentaje final de ésteres metílicos, %	96,8				
Densidad a 15 °C, kg.m ⁻³	870,8				
Viscosidad a 40 °C, cSt	4,7				
Humedad, %	0,09				
Índice de acidez, mg _{KOH} ·(g _{muestra}) ⁻¹	0,75				
Índice de yodo, g _{I₂} ·(100g _{muestra}) ⁻¹	112,3				
Índice de saponificación, mg _{KOH} ·(g _{muestra}) ⁻¹	183,8				
Evolución de la concentración de ésteres metílicos, g/mL					
t, min	30	45	60	90	Final
Palmitato	0,0369	0,0326	0,0377	0,0341	0,0427
Palmitoleato	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0005
Estearato	0,0128	0,0111	0,0127	0,0108	0,0139
Oleato	0,3647	0,3156	0,3693	0,3167	0,3941
Linoleato	0,1932	0,1673	0,1955	0,1675	0,2081
Linolenato	0,0836	0,0693	0,0801	0,0688	0,0851
Erucato	0,0899	0,0731	0,0557	0,0684	0,0989
Total	0,7811	0,6690	0,7510	0,6663	0,8434
Total, % EM	89,70	76,82	86,24	76,51	96,85

Tabla 3.66 - Experimento N° 78

Características Generales del Experimento	
Catalizador	KOH
Concentración catalizador, %	0,7
Relación molar MeOH:aceite	9:1
Velocidad de agitación, rpm	700
Temperatura de reacción, °C	30
Aceite	Colza
Co-solvente	Éter tert- Butilmetílico
Relación molar MeOH:Co-solvente	1:1
Propiedades finales del biodiesel	
Porcentaje final de ésteres metílicos, %	97,5
Densidad a 15 °C, kg.m ⁻³	869,0
Viscosidad a 40 °C, cSt	4,6
Humedad, %	0,04
Índice de acidez, mg _{KOH} ·(g _{muestra}) ⁻¹	0,21
Índice de yodo, g _{I₂} ·(100g _{muestra}) ⁻¹	114,6
Índice de saponificación, mg _{KOH} ·(g _{muestra}) ⁻¹	168,0
POFF, °C	-1
Punto de inflamación, °C	183
Punto de combustión, °C	193
Concentración de ésteres metílicos, g/mL	
	Final
Palmitato	0,0407
Palmitoleato	0,0015
Estearato	0,0174
Oleato	0,3827
Linoleato	0,2149
Linolenato	0,0936
Erucato	0,0960
Total	0,8468
Total, % EM	97,46

Tabla 3.67 - Experimento N° 79

Características Generales del Experimento	
Catalizador	KOH
Concentración catalizador, %	0,7
Relación molar MeOH:aceite	9:1
Velocidad de agitación, rpm	700
Temperatura de reacción, °C	30
Aceite	Colza
Co-solvente	Éter Di-isopropílico
Relación molar MeOH:Co-solvente	1:1
Propiedades finales del biodiesel	
Porcentaje final de ésteres metílicos, %	89,5
Densidad a 15 °C, kg.m ⁻³	871,8
Viscosidad a 40 °C, cSt	5,0
Humedad, %	0,05
Índice de acidez, mg _{KOH} ·(g _{muestra}) ⁻¹	0,19
Índice de yodo, g _{I₂} ·(100g _{muestra}) ⁻¹	111,6
Índice de saponificación, mg _{KOH} ·(g _{muestra}) ⁻¹	168,4
POFF, °C	-2
Punto de inflamación, °C	178
Punto de combustión, °C	192
Concentración de ésteres metílicos, g/mL	
	Final
Palmitato	0,0398
Palmitoleato	0,0015
Estearato	0,0097
Oleato	0,3571
Linoleato	0,2006
Linolenato	0,0864
Erucato	0,0847
Total	0,7798
Total, % EM	89,46

Tabla 3.68 - Experimento N° 80

Características Generales del Experimento	
Catalizador	KOH
Concentración catalizador, %	0,7
Relación molar MeOH:aceite	9:1
Velocidad de agitación, rpm	700
Temperatura de reacción, °C	30
Aceite	Colza
Co-solvente	Éter Di-butílico
Relación molar MeOH:Co-solvente	1:1
Propiedades finales del biodiesel	
Porcentaje final de ésteres metílicos, %	74,3
Densidad a 15 °C, kg.m ⁻³	844,6
Viscosidad a 40 °C, cSt	3,0
Humedad, %	0,08
Índice de acidez, mg _{KOH} ·(g _{muestra}) ⁻¹	0,69
Índice de yodo, g _{I₂} ·(100g _{muestra}) ⁻¹	91,8
Índice de saponificación, mg _{KOH} ·(g _{muestra}) ⁻¹	127,7
POFF, °C	-3
Punto de combustión, °C	65
Concentración de ésteres metílicos, g/mL	
	Final
Palmitato	0,0313
Palmitoleato	0,0011
Estearato	0,0130
Oleato	0,2857
Linoleato	0,1591
Linolenato	0,0698
Erucato	0,0678
Total	0,6278
Total, % EM	74,33

Tabla 3.69 - Experimento N° 81

Características Generales del Experimento	
Catalizador	KOH
Concentración catalizador, %	0,7
Relación molar MeOH:aceite	9:1
Velocidad de agitación, rpm	700
Temperatura de reacción, °C	30
Aceite	Colza
Co-solvente	Tetrahidrofurano
Relación molar MeOH:Co-solvente	1:1
Propiedades finales del biodiesel	
Porcentaje final de ésteres metílicos, %	98,3
Densidad a 15 °C, kg.m ⁻³	862,3
Viscosidad a 40 °C, cSt	4,6
Humedad, %	0,07
Índice de acidez, mg _{KOH} ·(g _{muestra}) ⁻¹	0,34
Índice de yodo, g _{I₂} ·(100g _{muestra}) ⁻¹	115,3
Índice de saponificación, mg _{KOH} ·(g _{muestra}) ⁻¹	167,5
POFF, °C	-2
Punto de inflamación, °C	168
Punto de combustión, °C	185
Concentración de ésteres metílicos, g/mL	
	Final
Palmitato	0,0422
Palmitoleato	0,0014
Estearato	0,0173
Oleato	0,3841
Linoleato	0,2151
Linolenato	0,0948
Erucato	0,0930
Total	0,8480
Total, % EM	98,34

Tabla 3.70 - Experimento N° 82

Características Generales del Experimento	
Catalizador	KOH
Concentración catalizador, %	0,7
Relación molar MeOH:aceite	9:1
Velocidad de agitación, rpm	700
Temperatura de reacción, °C	30
Aceite	Colza
Co-solvente	Acetona
Relación molar MeOH:Co-solvente	1:1
Propiedades finales del biodiesel	
Porcentaje final de ésteres metílicos, %	89,3
Densidad a 15 °C, kg.m ⁻³	870,3
Viscosidad a 40 °C, cSt	4,8
Humedad, %	0,06
Índice de acidez, mg _{KOH} ·(g _{muestra}) ⁻¹	0,27
Índice de yodo, g _{I₂} ·(100g _{muestra}) ⁻¹	118,4
Índice de saponificación, mg _{KOH} ·(g _{muestra}) ⁻¹	175,0
POFF, °C	-1
Punto de inflamación, °C	182
Punto de combustión, °C	191
Concentración de ésteres metílicos, g/mL	
	Final
Palmitato	0,0388
Palmitoleato	0,0015
Estearato	0,0159
Oleato	0,3541
Linoleato	0,1990
Linolenato	0,0838
Erucato	0,0841
Total	0,7772
Total, % EM	89,30

3.5. TRANSESTERIFICACIÓN USANDO UN BAÑO DE ULTRASONIDO

El objetivo principal de este apartado ha sido estudiar la aplicación de irradiación ultrasónica, para la obtención de biodiesel a partir de aceite de ricino, utilizando metanol como alcohol de transesterificación, empleando un baño de ultrasonido.

Una vez logrado este objetivo, se busca encontrar las condiciones óptimas para el desarrollo de esta reacción. Para ello se ha estudiado la influencia de diferentes variables sobre el proceso de transesterificación. Como se ha indicado, las variables estudiadas fueron la cantidad de catalizador, la relación molar metanol:aceite y la frecuencia y potencia del baño de ultrasonido. Los intervalos de variabilidad de las condiciones de reacción en estudio se exponen en la tabla 2.5.

Las reacciones que se presentan en este estudio se realizaron con una temperatura inicial (baño y aceite) de 20 °C y sin control de temperatura. Se observó, durante la experimentación, que la temperatura de la mezcla de reacción aumenta, entre 10-15 °C y la temperatura del baño aumenta al alrededor de 5 -10 °C, como consecuencia de la irradiación de ultrasonido. Además, realizaron-se algunos experimentos con una temperatura inicial superior (40 °C) verificándose una disminución de la porcentaje de conversión de la reacción. Este comportamiento, como posteriormente se comentará, es debido a que la temperatura atenúa los efectos de cavitación, aun cuando aumenta la solubilidad del metanol en la fase del aceite, lo que, en principio, conduce a un aumento de la conversión al comienzo de la reacción [2].

El estudio presentado se ha realizado para el aceite de ricino, una vez que se llevaron a cabo algunos experimentos con aceite de colza y los porcentajes de conversión obtenidos fueron muy bajos.

3.5.1. Influencia de la frecuencia del ultrasonido

Se han realizado cuatro experimentos para estudiar la influencia de las dos frecuencias, 25 y 45 kHz, del baño de ultrasonido (experimentos 83 a 86 de la tabla 2.5). Los experimentos se han realizado a dos tiempos de reacción (60 y 90 minutos), las demás condiciones de reacción han sido: 1% de catalizador, 6:1 MeOH:aceite, 100% de potencia. Los resultados obtenidos en este estudio se muestran en las tablas 3.71 a 3.74.

3.5.2. Influencia de la cantidad de catalizador

Para la frecuencia de 45 kHz, la influencia de la cantidad de catalizador se ha estudiado realizando cinco experimentos (experimentos 87 a 91 de la tabla 2.5) con

concentraciones de catalizador comprendidas entre 0,3, y 1,0% en peso de catalizador respecto a la cantidad inicial de aceite.

Para la frecuencia de 25 kHz, la influencia de la cantidad de catalizador se ha estudiado realizando cuatro experimentos (experimentos 92 a 95 de la tabla 2.5) con concentraciones de catalizador comprendidas entre 0,3, y 1,0% en peso de catalizador respecto a la cantidad inicial de aceite.

Las demás condiciones de reacción han sido: 6:1 MeOH:aceite, 80% de potencia; el experimento 91 se ha desarrollado durante 90 minutos.

Los resultados obtenidos en este estudio se muestran en las tablas 3.75 a 3.83.

3.5.3. Influencia de la potencia del ultrasonido

La influencia de la potencia del ultrasonido, para 45 kHz, se ha estudiado realizando seis experimentos (experimentos 88, 96 a 100, de la tabla 2.5). Para los experimentos 88, 96 a 98, las demás condiciones de reacción fueron: 0,7% de catalizador, 6:1 MeOH:aceite, 60 min de reacción. Para los experimentos 99 y 100, las demás condiciones de reacción fueron: 1,0% de catalizador, 6:1 MeOH:aceite, 90 min de reacción.

Los resultados obtenidos en este estudio se muestran en las tablas 3.76, 3.84 a 3.88.

3.5.4. Influencia de la relación molar metanol:aceite

La influencia de la relación molar metanol:aceite, para la frecuencia 45 kHz, se ha analizado mediante cuatro experimentos variando esta relación de 3:1 a 12:1 (experimentos 88 y 101 a 103 de la tabla 2.5), con el objetivo de determinar la relación molar óptima del proceso. Las demás condiciones de reacción fueron: 0,7% de catalizador, 80% de potencia. Se realizaron, además, dos experimentos (104 y 105 de la tabla 2.5) con condiciones de reacción diferentes.

Para la frecuencia de 25 kHz, se realizaron solo dos experimentos, variando la relación molar metanol:aceite en 6:1 y 9:1, las demás condiciones de reacción han sido: 1,0% de catalizador, 80% de potencia.

Los resultados obtenidos en este estudio se muestran en las tablas 3.76, 3.80 y 3.89 a 3.94.

Tabla 3.71 - Experimento N° 83

Características Generales del Experimento										
Catalizador					KOH					
Concentración catalizador					1,0					
Relación molar MeOH:aceite					6:1					
Temperatura de reacción alcanzada, °C					53					
Aceite					Ricino					
Frecuencia ultrasonido, kHz					45					
Potencia ultrasonido, %					100					
Propiedades finales del biodiesel										
Porcentaje final de ésteres metílicos, %					91,7					
Densidad a 15 °C, kg.m ⁻³					910,4					
Viscosidad a 40 °C, cSt					16,7					
Evolución de la concentración de ésteres metílicos, g/g										
t, min	5	10	15	20	25	30	40	50	60	Final
Palmitato	0,0005	0,0021	0,0082	0,0107	0,0111	0,0107	0,0110	0,0104	0,0104	0,0112
Estearato	0,0000	0,0000	0,0082	0,0103	0,0105	0,0103	0,0107	0,0105	0,0107	0,0112
Oleato	0,0013	0,0049	0,0218	0,0276	0,0284	0,0280	0,0288	0,0278	0,0283	0,0295
Linoleato	0,0021	0,0071	0,0291	0,0368	0,0376	0,0367	0,0381	0,0369	0,0376	0,0391
Linolenato	0,0000	0,0000	0,0028	0,0035	0,0036	0,0038	0,0042	0,0036	0,0036	0,0038
Ricinoleato	0,0329	0,1132	0,6023	0,7685	0,7789	0,7696	0,7890	0,7991	0,8086	0,8222
Total	0,0368	0,1273	0,6723	0,8574	0,8702	0,8593	0,8818	0,8882	0,8992	0,9170
Total, % EM	3,68	12,73	67,23	85,74	87,02	85,93	88,18	88,82	89,92	91,70

Tabla 3.72 - Experimento N° 84

Características Generales del Experimento									
Catalizador					KOH				
Concentración catalizador					1,0				
Relación molar MeOH:aceite					6:1				
Temperatura de reacción alcanzada, °C					64				
Aceite					Ricino				
Frecuencia ultrasonido, kHz					25				
Potencia ultrasonido, %					100				
Propiedades finales del biodiesel									
Porcentaje final de ésteres metílicos, %					90,8				
Densidad a 15 °C, kg.m ⁻³					914,2				
Viscosidad a 40 °C, cSt					16,8				
Evolución de la concentración de ésteres metílicos, g/g									
t, min	10	15	20	25	30	40	50	60	Final
Palmitato	0,0000	0,0024	0,0066	0,0091	0,0101	0,0105	0,0103	0,0107	0,0115
Estearato	0,0000	0,0026	0,0069	0,0088	0,0096	0,0100	0,0103	0,0106	0,0112
Oleato	0,0000	0,0066	0,0183	0,0238	0,0260	0,0274	0,0277	0,0283	0,0297
Linoleato	0,0005	0,0087	0,0247	0,0318	0,0346	0,0366	0,0367	0,0376	0,0392
Linolenato	0,0000	0,0000	0,0026	0,0031	0,0035	0,0036	0,0038	0,0036	0,0037
Ricinoleato	0,0142	0,1326	0,5171	0,6656	0,7464	0,7547	0,7851	0,7885	0,8129
Total	0,0147	0,1529	0,5762	0,7422	0,8302	0,8427	0,8739	0,8793	0,9083
Total, % EM	1,47	15,29	57,62	74,22	83,02	84,27	87,39	87,93	90,83

Tabla 3.73 - Experimento N° 85

Características Generales del Experimento	
Catalizador	KOH
Concentración catalizador	1,0
Relación molar MeOH:aceite	6:1
Temperatura de reacción alcanzada, °C	45
Aceite	Ricino
Frecuencia ultrasonido, kHz	45
Potencia ultrasonido, %	100
Propiedades finales del biodiesel	
Porcentaje final de ésteres metílicos, %	89,9
Densidad a 15 °C, kg.m⁻³	916,1
Viscosidad a 40 °C, cSt	16,8
Concentración de ésteres metílicos, g/g	
	Final (90 min)
Palmitato	0,0081
Estearato	0,0095
Oleato	0,0248
Linoleato	0,0340
Linolenato	0,0033
Ricinoleato	0,7411
Total	0,8990
Total, % EM	89,90

Tabla 3.74 - Experimento N° 86

Características Generales del Experimento	
Catalizador	KOH
Concentración catalizador	1,0
Relación molar MeOH:aceite	6:1
Temperatura de reacción alcanzada, °C	48
Aceite	Ricino
Frecuencia ultrasonido, kHz	25
Potencia ultrasonido, %	100
Propiedades finales del biodiesel	
Porcentaje final de ésteres metílicos, %	88,3
Densidad a 15 °C, kg.m⁻³	922,4
Viscosidad a 40 °C, cSt	18,7
Concentración de ésteres metílicos, g/g	
	Final (90 min)
Palmitato	0,0087
Estearato	0,0101
Oleato	0,0281
Linoleato	0,0359
Linolenato	0,0032
Ricinoleato	0,7288
Total	0,8834
Total, % EM	88,34

Tabla 3.75 - Experimento N° 87

Características Generales del Experimento								
Catalizador				KOH				
Concentración catalizador				1,0				
Relación molar MeOH:aceite				6:1				
Temperatura de reacción alcanzada, °C				43				
Aceite				Ricino				
Frecuencia ultrasonido, kHz				45				
Potencia ultrasonido, %				80				
Propiedades finales del biodiesel								
Porcentaje final de ésteres metílicos, %				92,9				
Densidad a 15 °C, kg.m ⁻³				911,5				
Viscosidad a 40 °C, cSt				15,4				
Evolución de la concentración de ésteres metílicos, g/g								
t, min	9	12	15	25	30	45	60	Final
Palmitato	0,0028	0,0093	0,0101	0,0101	0,0105	0,0110	0,0108	0,0110
Estearato	0,0025	0,0087	0,0100	0,0100	0,0101	0,0107	0,0104	0,0107
Oleato	0,0068	0,0238	0,0265	0,0270	0,0279	0,0289	0,0285	0,0294
Linoleato	0,0096	0,0322	0,0354	0,0357	0,0363	0,0382	0,0381	0,0390
Linolenato	0,0000	0,0029	0,0032	0,0030	0,0031	0,0035	0,0036	0,0037
Ricinoleato	0,1577	0,6584	0,7514	0,7689	0,7677	0,8033	0,8026	0,8352
Total	0,1794	0,7353	0,8366	0,8548	0,8554	0,8956	0,8941	0,9290
Total, % EM	17,94	73,53	83,66	85,48	85,54	89,56	89,41	92,90

Tabla 3.76 - Experimento N° 88

Características Generales del Experimento								
Catalizador				KOH				
Concentración catalizador				0,7				
Relación molar MeOH:aceite				6:1				
Temperatura de reacción alcanzada, °C				40				
Aceite				Ricino				
Frecuencia ultrasonido, kHz				45				
Potencia ultrasonido, %				80				
Propiedades finales del biodiesel								
Porcentaje final de ésteres metílicos, %				92,2				
Densidad a 15 °C, kg.m ⁻³				909,2				
Viscosidad a 40 °C, cSt				15,2				
Humedad, %				0,08				
Índice de acidez, mg _{KOH} ·(g _{muestra}) ⁻¹				0,49				
Índice de yodo, g _{I₂} ·(100g _{muestra}) ⁻¹				81,1				
Índice de saponificación, mg _{KOH} ·(g _{muestra}) ⁻¹				174,1				
Índice de cetano				34,9				
POFF, °C				18				
Punto de inflamación, °C				215				
Punto de combustión, °C				220				
Evolución de la concentración de ésteres metílicos, g/g								
t, min	15	20	25	30	40	50	60	Final
Palmitato	0,0000	0,0008	0,0093	0,0097	0,0109	0,0104	0,0114	0,0118
Estearato	0,0000	0,0000	0,0090	0,0094	0,0103	0,0104	0,0109	0,0114
Oleato	0,0000	0,0016	0,0238	0,0244	0,0279	0,0278	0,0292	0,0302
Linoleato	0,0000	0,0025	0,0317	0,0334	0,0372	0,0369	0,0388	0,0403
Linolenato	0,0000	0,0000	0,0031	0,0034	0,0036	0,0035	0,0038	0,0040
Ricinoleato	0,0083	0,0309	0,6562	0,6979	0,7620	0,8029	0,8186	0,8244
Total	0,0083	0,0357	0,7331	0,7781	0,8520	0,8919	0,9127	0,9220
Total, % EM	0,83	3,57	73,31	77,81	85,20	89,19	91,27	92,20

Tabla 3.77 - Experimento N° 89

Características Generales del Experimento								
Catalizador				KOH				
Concentración catalizador				0,5				
Relación molar MeOH:aceite				6:1				
Temperatura de reacción alcanzada, °C				45				
Aceite				Ricino				
Frecuencia ultrasonido, kHz				45				
Potencia ultrasonido, %				80				
Propiedades finales del biodiesel								
Porcentaje final de ésteres metílicos, %				89,4				
Densidad a 15 °C, kg.m ⁻³				909,3				
Viscosidad a 40 °C, cSt				17,2				
Evolución de la concentración de ésteres metílicos, g/g								
t, min	15	20	25	30	40	50	60	Final
Palmitato	0,0016	0,0007	0,0011	0,0097	0,0094	0,0098	0,0101	0,0107
Estearato	0,0000	0,0000	0,0000	0,0092	0,0093	0,0098	0,0100	0,0105
Oleato	0,0000	0,0014	0,0026	0,0246	0,0246	0,0257	0,0268	0,0281
Linoleato	0,0000	0,0023	0,0039	0,0326	0,0327	0,0347	0,0358	0,0372
Linolenato	0,0000	0,0000	0,0000	0,0032	0,0032	0,0034	0,0036	0,0036
Ricinoleato	0,0210	0,0304	0,0595	0,6796	0,6883	0,7364	0,7694	0,8036
Total	0,0226	0,0347	0,0672	0,7589	0,7674	0,8197	0,8557	0,8936
Total, % EM	2,26	3,47	6,72	75,89	76,74	81,97	85,57	89,36

Tabla 3.78 - Experimento N° 90

Características Generales del Experimento								
Catalizador				KOH				
Concentración catalizador				0,3				
Relación molar MeOH:aceite				6:1				
Temperatura de reacción alcanzada, °C				40				
Aceite				Ricino				
Frecuencia ultrasonido, kHz				45				
Potencia ultrasonido, %				80				
Propiedades finales del biodiesel								
Porcentaje final de ésteres metílicos, %				75,4				
Densidad a 15 °C, kg.m ⁻³				922,8				
Viscosidad a 40 °C, cSt				25,2				
Evolución de la concentración de ésteres metílicos, g/g								
t, min	15	20	25	30	40	50	60	Final
Palmitato	0,0000	0,0003	0,0019	0,0073	0,0068	0,0094	0,0092	0,0092
Estearato	0,0000	0,0000	0,0019	0,0074	0,0068	0,0091	0,0090	0,0091
Oleato	0,0000	0,0006	0,0050	0,0196	0,0180	0,0243	0,0241	0,0242
Linoleato	0,0000	0,0009	0,0065	0,0258	0,0239	0,0321	0,0320	0,0321
Linolenato	0,0000	0,0000	0,0007	0,0027	0,0025	0,0033	0,0032	0,0033
Ricinoleato	0,0029	0,0128	0,0925	0,5247	0,5920	0,6707	0,6714	0,6760
Total	0,0029	0,0147	0,1085	0,5874	0,6500	0,7489	0,7490	0,7539
Total, % EM	0,29	1,47	10,85	58,74	65,00	74,89	74,90	75,39

Tabla 3.79 - Experimento N° 91

Características Generales del Experimento	
Catalizador	KOH
Concentración catalizador	1,0
Relación molar MeOH:aceite	6:1
Temperatura de reacción alcanzada, °C	42
Aceite	Ricino
Frecuencia ultrasonido, kHz	45
Potencia ultrasonido, %	80
Propiedades finales del biodiesel	
Porcentaje final de ésteres metílicos, %	92,1
Densidad a 15 °C, kg.m⁻³	916,9
Viscosidad a 40 °C, cSt	15,9
Concentración de ésteres metílicos, g/g	
	Final (90 min)
Palmitato	0,0090
Estearato	0,0104
Oleato	0,0320
Linoleato	0,0370
Linolenato	0,0037
Ricinoleato	0,7524
Total	0,9211
Total, % EM	92,11

Tabla 3.80 - Experimento N° 92

Características Generales del Experimento	
Catalizador	KOH
Concentración catalizador	1,0
Relación molar MeOH:aceite	6:1
Temperatura de reacción alcanzada, °C	42
Aceite	Ricino
Frecuencia ultrasonido, kHz	25
Potencia ultrasonido, %	80
Propiedades finales del biodiesel	
Porcentaje final de ésteres metílicos, %	91,3
Densidad a 15 °C, kg.m⁻³	923,6
Viscosidad a 40 °C, cSt	16,0
Concentración de ésteres metílicos, g/g	
	Final (60 min)
Palmitato	0,0110
Estearato	0,0109
Oleato	0,0296
Linoleato	0,0391
Linolenato	0,0031
Ricinoleato	0,8195
Total	0,9132
Total, % EM	91,32

Tabla 3.81 - Experimento N° 93

Características Generales del Experimento									
Catalizador					KOH				
Concentración catalizador					0,7				
Relación molar MeOH:aceite					6:1				
Temperatura de reacción alcanzada, °C					40				
Aceite					Ricino				
Frecuencia ultrasonido, kHz					25				
Potencia ultrasonido, %					80				
Propiedades finales del biodiesel									
Porcentaje final de ésteres metílicos, %					91,9				
Densidad a 15 °C, kg.m ⁻³					913,4				
Viscosidad a 40 °C, cSt					16,8				
Evolución de la concentración de ésteres metílicos, g/g									
t, min	10	15	20	25	30	40	50	60	Final
Palmitato	0,0000	0,0023	0,0054	0,0072	0,0084	0,0093	0,0103	0,0102	0,0109
Estearato	0,0000	0,0000	0,0056	0,0074	0,0087	0,0095	0,0102	0,0102	0,0108
Oleato	0,0000	0,0061	0,0148	0,0195	0,0231	0,0255	0,0277	0,0277	0,0294
Linoleato	0,0000	0,0084	0,0201	0,0258	0,0304	0,0335	0,0361	0,0365	0,0385
Linolenato	0,0000	0,0000	0,0016	0,0021	0,0024	0,0027	0,0029	0,0031	0,0034
Ricinoleato	0,0261	0,1361	0,3850	0,5068	0,6421	0,7189	0,7555	0,7784	0,8263
Total	0,0261	0,1528	0,4325	0,5686	0,7150	0,7995	0,8427	0,8662	0,9193
Total, % EM	2,61	15,28	43,25	56,86	71,50	79,95	84,27	86,62	91,93

Tabla 3.82 - Experimento N° 94

Características Generales del Experimento	
Catalizador	KOH
Concentración catalizador	0,5
Relación molar MeOH:aceite	6:1
Temperatura de reacción alcanzada, °C	35
Aceite	Ricino
Frecuencia ultrasonido, kHz	25
Potencia ultrasonido, %	80
Propiedades finales del biodiesel	
Porcentaje final de ésteres metílicos, %	89,4
Densidad a 15 °C, kg.m⁻³	916,1
Viscosidad a 40 °C, cSt	16,8
Concentración de ésteres metílicos, g/g	
	Final (60 min)
Palmitato	0,0106
Estearato	0,0107
Oleato	0,0286
Linoleato	0,0377
Linolenato	0,0034
Ricinoleato	0,8029
Total	0,8940
Total, % EM	89,40

Tabla 3.83 - Experimento N° 95

Características Generales del Experimento	
Catalizador	KOH
Concentración catalizador	0,3
Relación molar MeOH:aceite	6:1
Temperatura de reacción alcanzada, °C	35
Aceite	Ricino
Frecuencia ultrasonido, kHz	25
Potencia ultrasonido, %	80
Propiedades finales del biodiesel	
Porcentaje final de ésteres metílicos, %	85,1
Densidad a 15 °C, kg.m⁻³	916,1
Viscosidad a 40 °C, cSt	18,8
Concentración de ésteres metílicos, g/g	
	Final (60 min)
Palmitato	0,0096
Estearato	0,0093
Oleato	0,0267
Linoleato	0,0351
Linolenato	0,0032
Ricinoleato	0,7671
Total	0,8510
Total, % EM	85,10

Tabla 3.84 - Experimento N° 96

Características Generales del Experimento								
Catalizador				KOH				
Concentración catalizador				0,7				
Relación molar MeOH:aceite				6:1				
Temperatura de reacción alcanzada, °C				42				
Aceite				Ricino				
Frecuencia ultrasonido, kHz				45				
Potencia ultrasonido, %				100				
Propiedades finales del biodiesel								
Porcentaje final de ésteres metílicos, %				93,3				
Densidad a 15 °C, kg.m ⁻³				915,2				
Viscosidad a 40 °C, cSt				15,8				
Evolución de la concentración de ésteres metílicos, g/g								
t, min	15	20	25	30	40	50	60	Final
Palmitato	0,0000	0,0006	0,0089	0,0101	0,0106	0,0111	0,0108	0,0112
Estearato	0,0000	0,0005	0,0091	0,0099	0,0104	0,0110	0,0108	0,0113
Oleato	0,0000	0,0014	0,0238	0,0260	0,0281	0,0291	0,0286	0,0294
Linoleato	0,0000	0,0019	0,0315	0,0350	0,0376	0,0385	0,0382	0,0391
Linolenato	0,0000	0,0002	0,0033	0,0035	0,0038	0,0037	0,0038	0,0038
Ricinoleato	0,0025	0,0329	0,6789	0,7373	0,8039	0,8162	0,8190	0,8384
Total	0,0025	0,0376	0,7555	0,8217	0,8944	0,9096	0,9111	0,9332
Total, % EM	0,25	3,76	75,55	82,17	89,44	90,96	91,11	93,32

Tabla 3.85 - Experimento N° 97

Características Generales del Experimento								
Catalizador			KOH					
Concentración catalizador			0,7					
Relación molar MeOH:aceite			6:1					
Temperatura de reacción alcanzada, °C			38					
Aceite			Ricino					
Frecuencia ultrasonido, kHz			45					
Potencia ultrasonido, %			60					
Propiedades finales del biodiesel								
Porcentaje final de ésteres metílicos, %			90,0					
Densidad a 15 °C, kg.m ⁻³			911,7					
Viscosidad a 40 °C, cSt			17,9					
Evolución de la concentración de ésteres metílicos, g/g								
t, min	15	20	25	30	40	50	60	Final
Palmitato	0,0000	0,0003	0,0007	0,0058	0,0093	0,0102	0,0103	0,0114
Estearato	0,0000	0,0000	0,0007	0,0057	0,0095	0,0101	0,0104	0,0110
Oleato	0,0000	0,0008	0,0017	0,0151	0,0251	0,0265	0,0274	0,0292
Linoleato	0,0000	0,0010	0,0024	0,0200	0,0333	0,0351	0,0365	0,0387
Linolenato	0,0000	0,0000	0,0000	0,0020	0,0032	0,0034	0,0037	0,0038
Ricinoleato	0,0100	0,0161	0,0352	0,4087	0,7249	0,7370	0,7846	0,8062
Total	0,0100	0,0182	0,0407	0,4572	0,8053	0,8223	0,8729	0,9003
Total, % EM	1,00	1,82	4,07	45,72	80,53	82,23	87,29	90,03

Tabla 3.86 - Experimento N° 98

Características Generales del Experimento				
Catalizador			KOH	
Concentración catalizador			0,7	
Relación molar MeOH:aceite			6:1	
Temperatura de reacción alcanzada, °C			35	
Aceite			Ricino	
Frecuencia ultrasonido, kHz			45	
Potencia ultrasonido, %			40	
Propiedades finales del biodiesel				
Porcentaje final de ésteres metílicos, %			35,0	
Densidad a 15 °C, kg.m ⁻³			939,7	
Viscosidad a 40 °C, cSt			55,0	
Evolución de la concentración de ésteres metílicos, g/g				
t, min	40	50	60	Final
Palmitato	0,0000	0,0000	0,0000	0,0055
Estearato	0,0000	0,0000	0,0000	0,0054
Oleato	0,0000	0,0000	0,0000	0,0141
Linoleato	0,0000	0,0000	0,0000	0,0185
Linolenato	0,0000	0,0000	0,0000	0,0019
Ricinoleato	0,0029	0,0056	0,0022	0,3047
Total	0,0029	0,0056	0,0022	0,3501
Total, % EM	0,29	0,56	0,22	35,01

Tabla 3.87 - Experimento N° 99

Características Generales del Experimento	
Catalizador	KOH
Concentración catalizador	1,0
Relación molar MeOH:aceite	6:1
Temperatura de reacción alcanzada, °C	36
Aceite	Ricino
Frecuencia ultrasonido, kHz	45
Potencia ultrasonido, %	50
Propiedades finales del biodiesel	
Porcentaje final de ésteres metílicos, %	88,5
Densidad a 15 °C, kg.m⁻³	918,0
Viscosidad a 40 °C, cSt	16,7
Concentración de ésteres metílicos, g/g	
	Final (90 min)
Palmitato	0,0084
Estearato	0,0097
Oleato	0,0268
Linoleato	0,0346
Linolenato	0,0033
Ricinoleato	0,7295
Total	0,8848
Total, % EM	88,48

Tabla 3.88 - Experimento N° 100

Características Generales del Experimento	
Catalizador	KOH
Concentración catalizador	1,0
Relación molar MeOH:aceite	6:1
Temperatura de reacción alcanzada, °C	37
Aceite	Ricino
Frecuencia ultrasonido, kHz	45
Potencia ultrasonido, %	30
Propiedades finales del biodiesel	
Porcentaje final de ésteres metílicos, %	85,0
Densidad a 15 °C, kg.m⁻³	918,8
Viscosidad a 40 °C, cSt	17,3
Concentración de ésteres metílicos, g/g	
	Final (90 min)
Palmitato	0,0081
Estearato	0,0095
Oleato	0,0266
Linoleato	0,0338
Linolenato	0,0032
Ricinoleato	0,6999
Total	0,8500
Total, % EM	85,00

Tabla 3.89 - Experimento N° 101

Características Generales del Experimento									
Catalizador							KOH		
Concentración catalizador							0,7		
Relación molar MeOH:aceite							12:1		
Temperatura de reacción alcanzada, °C							41		
Aceite							Ricino		
Frecuencia ultrasonido, kHz							45		
Potencia ultrasonido, %							80		
Propiedades finales del biodiesel									
Porcentaje final de ésteres metílicos, %							92,0		
Densidad a 15 °C, kg.m ⁻³							912,4		
Viscosidad a 40 °C, cSt							15,3		
Evolución de la concentración de ésteres metílicos, g/g									
t, min	10	15	20	25	30	40	50	60	Final
Palmitato	0,0005	0,0102	0,0101	0,0101	0,0104	0,0101	0,0103	0,0103	0,0107
Estearato	0,0000	0,0107	0,0107	0,0109	0,0111	0,0109	0,0110	0,0111	0,0113
Oleato	0,0016	0,0278	0,0277	0,0276	0,0286	0,0282	0,0284	0,0284	0,0294
Linoleato	0,0019	0,0367	0,0368	0,0369	0,0376	0,0372	0,0376	0,0377	0,0388
Linolenato	0,0000	0,0036	0,0036	0,0036	0,0037	0,0036	0,0036	0,0037	0,0037
Ricinoleato	0,0272	0,7942	0,8085	0,8135	0,8269	0,8306	0,8247	0,8244	0,8262
Total	0,0313	0,8830	0,8974	0,9025	0,9182	0,9205	0,9157	0,9155	0,9201
Total, % EM	3,13	88,30	89,74	90,25	91,82	92,05	91,57	91,55	92,01

Tabla 3.90 - Experimento N° 102

Características Generales del Experimento									
Catalizador					KOH				
Concentración catalizador					0,7				
Relación molar MeOH:aceite					9:1				
Temperatura de reacción alcanzada, °C					41				
Aceite					Ricino				
Frecuencia ultrasonido, kHz					45				
Potencia ultrasonido, %					80				
Propiedades finales del biodiesel									
Porcentaje final de ésteres metílicos, %					91,7				
Densidad a 15 °C, kg.m ⁻³					909,4				
Viscosidad a 40 °C, cSt					15,5				
Evolución de la concentración de ésteres metílicos, g/g									
t, min	10	15	20	25	30	40	50	60	Final
Palmitato	0,0011	0,0107	0,0099	0,0111	0,0111	0,0109	0,0108	0,0108	0,0123
Estearato	0,0010	0,0100	0,0099	0,0109	0,0110	0,0108	0,0108	0,0109	0,0117
Oleato	0,0027	0,0265	0,0263	0,0290	0,0291	0,0287	0,0286	0,0294	0,0307
Linoleato	0,0036	0,0354	0,0348	0,0382	0,0386	0,0377	0,0379	0,0383	0,0410
Linolenato	0,0000	0,0035	0,0035	0,0040	0,0040	0,0039	0,0039	0,0039	0,0040
Ricinoleato	0,0450	0,7457	0,7826	0,8081	0,8148	0,8100	0,8152	0,8209	0,8178
Total	0,0535	0,8317	0,8671	0,9012	0,9085	0,9019	0,9072	0,9142	0,9175
Total, % EM	5,35	83,17	86,71	90,12	90,85	90,19	90,72	91,42	91,75

Tabla 3.91 - Experimento N° 103

Características Generales del Experimento							
Catalizador				KOH			
Concentración catalizador				0,7			
Relación molar MeOH:aceite				3:1			
Temperatura de reacción alcanzada, °C				40			
Aceite				Ricino			
Frecuencia ultrasonido, kHz				45			
Potencia ultrasonido, %				80			
Propiedades finales del biodiesel							
Porcentaje final de ésteres metílicos, %				54,2			
Densidad a 15 °C, kg.m ⁻³				930,2			
Viscosidad a 40 °C, cSt				41,8			
Evolución de la concentración de ésteres metílicos, g/g							
t, min	20	25	30	40	50	60	Final
Palmitato	0,0000	0,0004	0,0008	0,0020	0,0068	0,0071	0,0077
Estearato	0,0000	0,0000	0,0007	0,0020	0,0066	0,0069	0,0073
Oleato	0,0000	0,0011	0,0018	0,0039	0,0176	0,0184	0,0195
Linoleato	0,0000	0,0016	0,0025	0,0070	0,0232	0,0243	0,0257
Linolenato	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0023	0,0024	0,0025
Ricinoleato	0,0074	0,0197	0,0294	0,1071	0,4655	0,4832	0,4795
Total	0,0074	0,0228	0,0353	0,1220	0,5219	0,5424	0,5421
Total, % EM	0,74	2,28	3,53	12,20	52,19	54,24	54,21

Tabla 3.92 - Experimento N° 104

Características Generales del Experimento	
Catalizador	KOH
Concentración catalizador	1,0
Relación molar MeOH:aceite	9:1
Temperatura de reacción alcanzada, °C	40
Aceite	Ricino
Frecuencia ultrasonido, kHz	45
Potencia ultrasonido, %	80
Propiedades finales del biodiesel	
Porcentaje final de ésteres metílicos, %	93,1
Densidad a 15 °C, kg.m⁻³	922,3
Viscosidad a 40 °C, cSt	16,8
Concentración de ésteres metílicos, g/g	
	Final (60 min)
Palmitato	0,0088
Estearato	0,0103
Oleato	0,0307
Linoleato	0,0374
Linolenato	0,0035
Ricinoleato	0,7680
Total	0,9311
Total, % EM	93,11

Tabla 3.93 - Experimento N° 105

Características Generales del Experimento	
Catalizador	KOH
Concentración catalizador	1,0
Relación molar MeOH:aceite	3:1
Temperatura de reacción alcanzada, °C	48
Aceite	Ricino
Frecuencia ultrasonido, kHz	45
Potencia ultrasonido, %	100
Propiedades finales del biodiesel	
Porcentaje final de ésteres metílicos, %	56,9
Densidad a 15 °C, kg.m⁻³	943,0
Viscosidad a 40 °C, cSt	36,6
Concentración de ésteres metílicos, g/g	
	Final (90 min)
Palmitato	0,0059
Estearato	0,0070
Oleato	0,0189
Linoleato	0,0243
Linolenato	0,0023
Ricinoleato	0,4781
Total	0,5687
Total, % EM	56,87

Tabla 3.94 - Experimento N° 106

Características Generales del Experimento	
Catalizador	KOH
Concentración catalizador	1,0
Relación molar MeOH:aceite	9:1
Temperatura de reacción alcanzada, °C	32
Aceite	Ricino
Frecuencia ultrasonido, kHz	25
Potencia ultrasonido, %	80
Propiedades finales del biodiesel	
Porcentaje final de ésteres metílicos, %	91,7
Densidad a 15 °C, kg.m⁻³	920,6
Viscosidad a 40 °C, cSt	15,5
Concentración de ésteres metílicos, g/g	
	Final (60 min)
Palmitato	0,0107
Estearato	0,0110
Oleato	0,0296
Linoleato	0,0391
Linolenato	0,0034
Ricinoleato	0,8227
Total	0,9165
Total, % EM	91,65

3.6. TRANSESTERIFICACIÓN USANDO UNA SONDA DE ULTRASONIDO

El objetivo principal de este apartado ha sido estudiar la aplicación de irradiación ultrasónica, para la obtención de biodiesel a partir de aceite de colza, utilizando metanol como alcohol de transesterificación y empleando una sonda de ultrasonido.

Una vez logrado este objetivo, se busca encontrar las condiciones óptimas para el desarrollo de esta reacción. Para ello se ha estudiado la influencia de diferentes variables sobre el proceso de transesterificación. Como se ha indicado, las variables estudiadas fueron la cantidad de catalizador, la relación molar metanol:aceite, la potencia de la sonda de ultrasonido. Los intervalos de variabilidad de las condiciones de reacción en estudio se exponen en la tabla 2.6.

3.6.1. Influencia de la potencia de la sonda ultrasónica

La influencia de la potencia de la sonda ultrasónica se ha estudiado realizando cinco experimentos (experimentos 107 a 111, de la tabla 2.6). Las demás condiciones de reacción han sido: 0,7% de catalizador, 9:1 MeOH:aceite.

Los resultados obtenidos en este estudio se muestran en las tablas 3.95 a 3.99.

3.6.2. Influencia de la cantidad de catalizador

La influencia de la cantidad de catalizador se ha estudiado realizando cinco experimentos (experimentos 111 a 114 de la tabla 2.6) con concentraciones de catalizador comprendidas entre 0,3, y 1,0% en peso de catalizador respecto a la cantidad inicial de aceite. Las demás condiciones de reacción han sido: 9:1 MeOH:aceite, 100% de potencia.

Los resultados obtenidos en este estudio se muestran en las tablas 3.99 a 3.102.

3.6.3. Influencia de la relación molar metanol:aceite

La influencia de la relación molar metanol:aceite se ha analizado mediante cuatro experimentos variando esta relación de 3:1 a 12:1 (experimentos 111 y 115 a 117 de la tabla 2.5), con el objetivo de determinar la relación molar óptima del proceso. Las demás condiciones de reacción han sido: 0,7% de catalizador, 100% de potencia.

Los resultados obtenidos en este estudio se muestran en las tablas 3.99 y 3.103 a 3.105.

Tabla 3.95 - Experimento N° 107

Características Generales del Experimento							
Catalizador				KOH			
Concentración catalizador				0,7			
Relación molar MeOH:aceite				9:1			
Temperatura de reacción alcanzada, °C				49			
Aceite				Colza			
Frecuencia ultrasonido, kHz				20			
Potencia sonda ultrasonido, %				20			
Propiedades finales del biodiesel							
Porcentaje final de ésteres metílicos, %				62,6			
Densidad a 15 °C, kg.m ⁻³				879,4			
Viscosidad a 40 °C, cSt				8,8			
Evolución de la concentración de ésteres metílicos, g/g							
t, min	9	11	13	15	17	20	Final
Palmitato	0,0007	0,0009	0,0032	0,0155	0,0208	0,0235	0,0261
Palmitoleato	0,0000	0,0000	0,0014	0,0006	0,0008	0,0009	0,0010
Estearato	0,0073	0,0095	0,0444	0,0068	0,0093	0,0104	0,0116
Oleato	0,0022	0,0031	0,0130	0,2351	0,3227	0,3631	0,4088
Linoleato	0,0000	0,0015	0,0064	0,0681	0,0938	0,1057	0,1187
Linolenato	0,0000	0,0000	0,0000	0,0333	0,0457	0,0514	0,0574
Erucato	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0006	0,0019
Miristato	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0003	0,0003	0,0003
Total	0,0102	0,0150	0,0684	0,3595	0,4934	0,5559	0,6259
Total, % EM	1,02	1,50	6,84	35,95	49,39	55,59	62,59

Tabla 3.96 - Experimento N° 108

Características Generales del Experimento										
Catalizador						KOH				
Concentración catalizador						0,7				
Relación molar MeOH:aceite						9:1				
Temperatura de reacción alcanzada, °C						55				
Aceite						Colza				
Frecuencia ultrasonido, kHz						20				
Potencia sonda ultrasonido, %						40				
Propiedades finales del biodiesel										
Porcentaje final de ésteres metílicos, %						91,2				
Densidad a 15 °C, kg.m ⁻³						872,0				
Viscosidad a 40 °C, cSt						4,9				
Evolución de la concentración de ésteres metílicos, g/g										
t, min	3	5	7	9	11	13	15	17	20	Final
Palmitato	0,0006	0,0006	0,0198	0,0278	0,0309	0,0315	0,0348	0,0349	0,0367	0,0379
Palmitoleato	0,0000	0,0029	0,0007	0,0010	0,0011	0,0011	0,0012	0,0013	0,0013	0,0020
Estearato	0,0000	0,0916	0,0087	0,0117	0,0138	0,0139	0,0151	0,0152	0,0158	0,0170
Oleato	0,0073	0,0265	0,3058	0,4224	0,4906	0,4933	0,5403	0,5437	0,5652	0,5969
Linoleato	0,0000	0,0132	0,0891	0,1237	0,1428	0,1437	0,1576	0,1584	0,1654	0,1733
Linolenato	0,0000	0,0000	0,0435	0,0597	0,0687	0,0691	0,0758	0,0760	0,0793	0,0829
Erucato	0,0000	0,0000	0,0000	0,0018	0,0022	0,0026	0,0024	0,0004	0,0000	0,0010
Miristato	0,0000	0,0000	0,0020	0,0003	0,0004	0,0004	0,0004	0,0022	0,0004	0,0004
Total	0,0080	0,1348	0,4677	0,6481	0,7502	0,7552	0,8271	0,8299	0,8637	0,9110
Total, % EM	0,80	13,48	46,96	64,84	75,05	75,56	82,75	83,20	96,65	91,15

Tabla 3.97 - Experimento N° 109

Características Generales del Experimento							
Catalizador				KOH			
Concentración catalizador				0,7			
Relación molar MeOH:aceite				9:1			
Temperatura de reacción alcanzada, °C				67			
Aceite				Colza			
Frecuencia ultrasonido, kHz				20			
Potencia sonda ultrasonido, %				60			
Propiedades finales del biodiesel							
Porcentaje final de ésteres metílicos, %				90,0			
Densidad a 15 °C, kg.m ⁻³				867,9			
Viscosidad a 40 °C, cSt				4,8			
Evolución de la concentración de ésteres metílicos, g/g							
t, min	5	7	9	11	13	15	Final
Palmitato	0,0245	0,0313	0,0335	0,0369	0,0370	0,0374	0,0396
Palmitoleato	0,0010	0,0012	0,0013	0,0020	0,0020	0,0020	0,0022
Estearato	0,0103	0,0137	0,0148	0,0164	0,0166	0,0166	0,0167
Oleato	0,3637	0,4836	0,5208	0,5787	0,5841	0,5834	0,5881
Linoleato	0,1074	0,1419	0,1523	0,1688	0,1704	0,1702	0,1713
Linolenato	0,0522	0,0689	0,0738	0,0827	0,0822	0,0819	0,0820
Erucato	0,0003	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Miristato	0,0000	0,0004	0,0004	0,0005	0,0004	0,0005	0,0005
Total	0,5594	0,7406	0,7964	0,8856	0,8924	0,8916	0,8999
Total, % EM	55,94	74,10	79,68	86,61	89,28	89,20	90,03

Tabla 3.98 - Experimento N° 110

Características Generales del Experimento										
Catalizador					KOH					
Concentración catalizador					0,7					
Relación molar MeOH:aceite					9:1					
Temperatura de reacción alcanzada, °C					70					
Aceite					Colza					
Frecuencia ultrasonido, kHz					20					
Potencia sonda ultrasonido, %					80					
Propiedades finales del biodiesel										
Porcentaje final de ésteres metílicos, %					94,9					
Densidad a 15 °C, kg.m ⁻³					866,3					
Viscosidad a 40 °C, cSt					4,4					
Evolución de la concentración de ésteres metílicos, g/g										
t, min	1	3	3,5	5	7	9	11	13	15	Final
Palmitato	0,0019	0,0116	0,0156	0,0254	0,0309	0,0342	0,0345	0,0371	0,0376	0,0407
Palmitoleato	0,0000	0,0005	0,0006	0,0010	0,0012	0,0013	0,0013	0,0014	0,0014	0,0015
Estearato	0,0000	0,0050	0,0067	0,0110	0,0135	0,0150	0,0149	0,0163	0,0163	0,0175
Oleato	0,0257	0,1658	0,2312	0,3864	0,4780	0,5278	0,5486	0,5791	0,5784	0,6207
Linoleato	0,0077	0,0497	0,0678	0,1133	0,1400	0,1544	0,1545	0,1684	0,1684	0,1797
Linolenato	0,0037	0,0247	0,0334	0,0552	0,0675	0,0743	0,0742	0,0812	0,0808	0,0854
Erucato	0,0000	0,0000	0,0014	0,0015	0,0037	0,0039	0,0040	0,0027	0,0039	0,0035
Miristato	0,0000	0,0000	0,0000	0,0003	0,0003	0,0004	0,0004	0,0005	0,0005	0,0005
Total	0,0389	0,2572	0,3568	0,5937	0,7348	0,8109	0,8320	0,8863	0,8868	0,9490
Total, % EM	3,89	25,72	35,68	59,40	73,52	81,13	83,24	88,68	88,73	94,95

Tabla 3.99 - Experimento N° 111

Características Generales del Experimento										
Catalizador						KOH				
Concentración catalizador						0,7				
Relación molar MeOH:aceite						9:1				
Temperatura de reacción alcanzada, °C						70				
Aceite						Colza				
Frecuencia ultrasonido, kHz						20				
Potencia sonda ultrasonido, %						100				
Propiedades finales del biodiesel										
Porcentaje final de ésteres metílicos, %						93,6				
Densidad a 15 °C, kg.m ⁻³						861,9				
Viscosidad a 40 °C, cSt						4,7				
Humedad, %						0,06				
Índice de acidez, mg _{KOH} ·(g _{muestra}) ⁻¹						0,45				
Índice de yodo, g _{I₂} ·(100g _{muestra}) ⁻¹						106,9				
Índice de saponificación, mg _{KOH} ·(g _{muestra}) ⁻¹						190,6				
Índice de cetano						44,1				
POFF, °C						-7				
Punto de inflamación, °C						178				
Punto de combustión, °C						185				
Evolución de la concentración de ésteres metílicos, g/g										
t, min	1	3	3,5	5	7	9	11	13	15	Final
Palmitato	0,0024	0,0161	0,0211	0,0289	0,0392	0,0358	0,0385	0,0383	0,0378	0,0381
Palmitoleato	0,0000	0,0007	0,0008	0,0011	0,0013	0,0019	0,0021	0,0015	0,0015	0,0014
Estearato	0,0011	0,0070	0,0093	0,0126	0,0149	0,0159	0,0168	0,0169	0,0169	0,0173
Oleato	0,0332	0,2444	0,3266	0,4451	0,5238	0,5589	0,5920	0,5965	0,5968	0,6129
Linoleato	0,0100	0,0719	0,0961	0,1306	0,1532	0,1632	0,1727	0,1737	0,1738	0,1776
Linolenato	0,0051	0,0355	0,0470	0,0635	0,0741	0,0787	0,0831	0,0837	0,0836	0,0848
Erucato	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0005	0,0006	0,0006	0,0006	0,0006	0,0036
Miristato	0,0000	0,0002	0,0003	0,0003	0,0004	0,0004	0,0005	0,0005	0,0004	0,0004
Total	0,0518	0,3756	0,5010	0,6818	0,8070	0,8550	0,9058	0,9112	0,9111	0,9357
Total, % EM	5,18	37,58	50,13	68,21	80,74	85,54	90,63	91,17	91,15	93,61

Tabla 3.100 - Experimento N° 112

Características Generales del Experimento								
Catalizador				KOH				
Concentración catalizador				0,3				
Relación molar MeOH:aceite				9:1				
Temperatura de reacción alcanzada, °C				66				
Aceite				Colza				
Frecuencia ultrasonido, kHz				20				
Potencia sonda ultrasonido, %				100				
Propiedades finales del biodiesel								
Porcentaje final de ésteres metílicos, %				41,1				
Densidad a 15 °C, kg.m ⁻³				888,5				
Viscosidad a 40 °C, cSt				13,9				
Evolución de la concentración de ésteres metílicos, g/g								
t, min	3	5	7	9	11	13	15	Final
Palmitato	0,0010	0,0014	0,0025	0,0051	0,0074	0,0101	0,0124	0,0180
Palmitoleato	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0006
Estearato	0,0000	0,0000	0,0000	0,0021	0,0032	0,0043	0,0055	0,0075
Oleato	0,0108	0,0168	0,0315	0,0667	0,1107	0,1508	0,1938	0,2681
Linoleato	0,0035	0,0052	0,0096	0,0200	0,0328	0,0442	0,0573	0,0783
Linolenato	0,0000	0,0026	0,0048	0,0100	0,0163	0,0217	0,0283	0,0383
Erucato	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Miristato	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Total	0,0152	0,0260	0,0484	0,1039	0,1704	0,2311	0,2972	0,4109
Total, % EM	1,52	2,60	4,84	10,39	17,04	23,11	29,72	41,09

Tabla 3.101 - Experimento N° 113

Características Generales del Experimento									
Catalizador					KOH				
Concentración catalizador					0,5				
Relación molar MeOH:aceite					9:1				
Temperatura de reacción alcanzada, °C					70				
Aceite					Colza				
Frecuencia ultrasonido, kHz					20				
Potencia sonda ultrasonido, %					100				
Propiedades finales del biodiesel									
Porcentaje final de ésteres metílicos, %					94,0				
Densidad a 15 °C, kg.m ⁻³					866,2				
Viscosidad a 40 °C, cSt					4,8				
Evolución de la concentración de ésteres metílicos, g/g									
t, min	1	3	5	7	9	11	13	15	Final
Palmitato	0,0016	0,0049	0,0132	0,0335	0,0352	0,0372	0,0380	0,0370	0,0380
Palmitoleato	0,0000	0,0000	0,0005	0,0011	0,0012	0,0013	0,0013	0,0012	0,0013
Estearato	0,0000	0,0020	0,0055	0,0160	0,0166	0,0169	0,0171	0,0094	0,0172
Oleato	0,0219	0,0645	0,1855	0,5662	0,5885	0,5999	0,6094	0,6037	0,6174
Linoleato	0,0066	0,0193	0,0547	0,1633	0,1703	0,1752	0,1715	0,1749	0,1784
Linolenato	0,0032	0,0097	0,0269	0,0781	0,0817	0,0846	0,0803	0,0838	0,0852
Erucato	0,0000	0,0034	0,0000	0,0000	0,0000	0,0031	0,0000	0,0034	0,0022
Miristato	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0005	0,0000	0,0004	0,0004
Total	0,0333	0,1038	0,2863	0,8582	0,8935	0,9183	0,9174	0,9134	0,9398
Total, % EM	3,33	10,38	28,63	85,82	89,35	91,88	91,74	91,38	94,02

Tabla 3.102 - Experimento N° 114

Características Generales del Experimento									
Catalizador					KOH				
Concentración catalizador					1,0				
Relación molar MeOH:aceite					9:1				
Temperatura de reacción alcanzada, °C					70				
Aceite					Colza				
Frecuencia ultrasonido, kHz					20				
Potencia sonda ultrasonido, %					100				
Propiedades finales del biodiesel									
Porcentaje final de ésteres metílicos, %					93,6				
Densidad a 15 °C, kg.m ⁻³					866,5				
Viscosidad a 40 °C, cSt					4,4				
Evolución de la concentración de ésteres metílicos, g/g									
t, min	1	3	5	7	9	11	13	15	Final
Palmitato	0,0077	0,0239	0,0311	0,0348	0,0352	0,0355	0,0362	0,0369	0,0376
Palmitoleato	0,0035	0,0009	0,0011	0,0013	0,0013	0,0013	0,0013	0,0013	0,0012
Estearato	0,0000	0,0112	0,0145	0,0161	0,0165	0,0163	0,0168	0,0170	0,0173
Oleato	0,1176	0,3936	0,5070	0,5699	0,5742	0,5761	0,5902	0,6017	0,6153
Linoleato	0,0341	0,1149	0,1476	0,1658	0,1674	0,1672	0,1713	0,1745	0,1772
Linolenato	0,0169	0,0560	0,0712	0,0798	0,0800	0,0803	0,0822	0,0836	0,0844
Erucato	0,0000	0,0044	0,0038	0,0040	0,0040	0,0041	0,0037	0,0038	0,0028
Miristato	0,0000	0,0003	0,0003	0,0004	0,0004	0,0004	0,0004	0,0004	0,0004
Total	0,1797	0,6050	0,7763	0,8717	0,8785	0,8808	0,9017	0,9189	0,9358
Total, % EM	17,97	60,52	77,66	87,20	87,89	88,11	90,21	91,93	93,62

Tabla 3.103 - Experimento N° 115

Características Generales del Experimento						
Catalizador			KOH			
Concentración catalizador			0,7			
Relación molar MeOH:aceite			3:1			
Temperatura de reacción alcanzada, °C			95			
Aceite			Colza			
Frecuencia ultrasonido, kHz			20			
Potencia sonda ultrasonido, %			100			
Propiedades finales del biodiesel						
Porcentaje final de ésteres metílicos, %			70,8			
Densidad a 15 °C, kg.m ⁻³			875,5			
Viscosidad a 40 °C, cSt			7,4			
Evolución de la concentración de ésteres metílicos, g/g						
t, min	1	3	5	7	9	Final
Palmitato	0,0245	0,0222	0,0266	0,0280	0,0281	0,0030
Palmitoleato	0,0008	0,0000	0,0009	0,0009	0,0009	0,0010
Estearato	0,0106	0,0105	0,0121	0,0129	0,0127	0,0137
Oleato	0,2951	0,3652	0,4233	0,4510	0,4472	0,4835
Linoleato	0,1083	0,1045	0,1220	0,1304	0,1291	0,1397
Linolenato	0,0524	0,0503	0,0588	0,0628	0,0622	0,0671
Erucato	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Miristato	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0003
Total	0,4917	0,5527	0,6437	0,6860	0,6803	0,7080
Total, % EM	49,17	55,27	64,37	68,60	68,03	70,84

Tabla 3.104 - Experimento N° 116

Características Generales del Experimento									
Catalizador					KOH				
Concentración catalizador					0,7				
Relación molar MeOH:aceite					6:1				
Temperatura de reacción alcanzada, °C					75				
Aceite					Colza				
Frecuencia ultrasonido, kHz					20				
Potencia sonda ultrasonido, %					100				
Propiedades finales del biodiesel									
Porcentaje final de ésteres metílicos, %					97,4				
Densidad a 15 °C, kg.m ⁻³					870,9				
Viscosidad a 40 °C, cSt					4,9				
Humedad, %					0,06				
Índice de acidez, mg _{KOH} ·(g _{muestra}) ⁻¹					0,54				
Índice de yodo, g _{I₂} ·(100g _{muestra}) ⁻¹					106,1				
Índice de saponificación, mg _{KOH} ·(g _{muestra}) ⁻¹					188,9				
Índice de cetano					43,8				
POFF, °C					-7				
Punto de inflamación, °C					175				
Punto de combustión, °C					189				
Evolución de la concentración de ésteres metílicos, g/g									
t, min	1	3	5	7	9	11	13	15	Final
Palmitato	0,0134	0,0269	0,0312	0,0344	0,0351	0,0353	0,0361	0,0358	0,0391
Palmitoleato	0,0000	0,0009	0,0010	0,0011	0,0012	0,0012	0,0012	0,0012	0,0013
Estearato	0,0059	0,0118	0,0144	0,0153	0,0159	0,0163	0,0163	0,0169	0,0178
Oleato	0,2024	0,4205	0,5092	0,5463	0,5675	0,5821	0,5812	0,5989	0,6365
Linoleato	0,0580	0,1220	0,1476	0,1585	0,1639	0,1684	0,1679	0,1730	0,1845
Linolenato	0,0283	0,0592	0,0712	0,0761	0,0786	0,0808	0,0803	0,0827	0,0883
Erucato	0,0000	0,0000	0,0000	0,0019	0,0022	0,0022	0,0020	0,0033	0,0059
Miristato	0,0000	0,0000	0,0004	0,0005	0,0005	0,0004	0,0005	0,0004	0,0004
Total	0,3080	0,6413	0,7747	0,8337	0,8642	0,8862	0,8850	0,9117	0,9735
Total, % EM	30,80	64,13	77,51	83,41	86,47	88,67	88,54	91,21	97,39

Tabla 3.105 - Experimento N° 117

Características Generales del Experimento									
Catalizador					KOH				
Concentración catalizador					0,7				
Relación molar MeOH:aceite					12:1				
Temperatura de reacción alcanzada, °C					70				
Aceite					Colza				
Frecuencia ultrasonido, kHz					20				
Potencia sonda ultrasonido, %					100				
Propiedades finales del biodiesel									
Porcentaje final de ésteres metílicos, %					98,0				
Densidad a 15 °C, kg.m ⁻³					866,5				
Viscosidad a 40 °C, cSt					4,4				
Evolución de la concentración de ésteres metílicos, g/g									
t, min	1	3	5	7	9	11	13	15	Final
Palmitato	0,0035	0,0119	0,0232	0,0302	0,0335	0,0361	0,0364	0,0374	0,0380
Palmitoleato	0,0000	0,0005	0,0012	0,0015	0,0015	0,0018	0,0016	0,0020	0,0020
Estearato	0,0017	0,0057	0,0112	0,0150	0,0167	0,0179	0,0185	0,0182	0,0185
Oleato	0,0018	0,1964	0,3909	0,5245	0,5797	0,6225	0,6404	0,6367	0,6450
Linoleato	0,0162	0,0573	0,1135	0,1507	0,1663	0,1784	0,1822	0,1805	0,1848
Linolenato	0,0083	0,0284	0,0554	0,0723	0,0799	0,0852	0,0872	0,0855	0,0880
Erucato	0,0003	0,0011	0,0030	0,0029	0,0033	0,0035	0,0037	0,0038	0,0035
Miristato	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0007	0,0000	0,0004	0,0005
Total	0,0318	0,3011	0,5983	0,7970	0,8808	0,9454	0,9700	0,9641	0,9797
Total, % EM	3,18	30,11	59,83	79,70	88,08	94,60	97,00	96,45	98,02

Tabla 3.106 - Experimento N° 118

Características Generales del Experimento	
Catalizador	KOH
Concentración catalizador	0,7
Relación molar MeOH:aceite	9:1
Temperatura de reacción, °C	40
Aceite	Colza
Frecuencia ultrasonido, kHz	20
Potencia sonda ultrasonido, %	40
Propiedades finales del biodiesel	
Porcentaje final de ésteres metílicos, %	95,0
Densidad a 15 °C, kg.m ⁻³	872,0
Viscosidad a 40 °C, cSt	4,6
Concentración de ésteres metílicos, g/g	
	Final
Palmitato	0,0401
Palmitoleato	0,0018
Estearato	0,0176
Oleato	0,6240
Linoleato	0,1804
Linolenato	0,0853
Erucato	0,0000
Miristato	0,0005
Total	0,9492
Total, % EM	94,96

3.7. BIBLIOGRAFÍA

- [1] - Arzamendi, G., Arguiñarena, E., Campo, I., Zabala, S., Gandía, L. M., *Alkaline and alkaline-earth metals compounds as catalysts for the methanolysis of sunflower oil*. Catalysis Today, 2008. **133-135**: p. 305-313.
- [2] - Hingu, S. M., Gogate, P. R., Rathod, V. K., *Synthesis of biodiesel from waste cooking oil using sonochemical reactors*. Ultrasonics Sonochemistry, 2010. **17**(5): p. 827-832.

CAPÍTULO 4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En el capítulo 3 se han expuesto los resultados obtenidos en el presente proyecto. A continuación se procederá a la discusión de los resultados, poniendo de manifiesto los aspectos más importantes y las conclusiones más relevantes a las que se han llegado al hacer el estudio de cada una de las variables de operación.

4.1. TRANSESTERIFICACIÓN CON CATALIZADORES HETEROGÉNEOS

El objetivo en este apartado fue obtener un biodiesel, mediante transesterificación de aceite de colza con metanol, que tuviese unas características similares a un gasóleo comercial. Para eso se ha llevado a cabo la optimación del proceso, usando CaO/KNO_3 como catalizador. Dicha optimación ha consistido en un exhaustivo estudio de las variables de operación que más influencia ejercen sobre el proceso.

A fin de determinar la posibilidad de utilizar el biodiesel como combustible en motores de combustión interna, el producto final fue caracterizado de acuerdo con los criterios especificados por la Organización Europea de Normalización. Dichos criterios se encuentran perfectamente recogidos en la norma EN 14214, que ha sido la utilizada en el presente trabajo. En este apartado ha sido posible caracterizar todos los experimentos por lo que los resultados son presentados para cada variable.

Los óxidos de metales alcalino-terrosos son potenciales catalizadores básicos para la transesterificación de triglicéridos. En general, se cree que los sitios básicos de los óxidos de metales alcalinos son generados por la presencia de pares de iones $\text{M}^{2+}\text{O}^{2-}$ en diferentes entornos de coordinación. La fuerza básica de óxidos e hidróxidos del grupo II aumenta en el orden $\text{Mg} > \text{Ca} > \text{Sr} > \text{Ba}$. De éstos, las bases Ca-derivados son las más prometedoras, ya que son baratas, menos tóxicas y presentan baja solubilidad en metanol [1]. Sin embargo, el CaO exhibe poca actividad en la transesterificación, por lo que se ha intentado aumentar su actividad, impregnándolo con nitrato de potasio.

4.1.1. Influencia de la cantidad de catalizador impregnada en el soporte

El catalizador utilizado para el desarrollo de las reacciones de este apartado ha sido potasio impregnado en óxido de calcio, que actúa como soporte. Durante la preparación del catalizador se impregna el soporte con una disolución acuosa de nitrato de potasio. De entre los métodos de impregnación habituales, impregnación incipiente (la solución se adsorbe prácticamente por completo en el soporte), eliminación de la solución por evaporación y eliminación de la solución por separación [2], se ha utilizado el primero, una vez que el soporte adsorbía la disolución. Este método, como posteriormente se pondrá de manifiesto, conduce a resultados satisfactorios.

Después de la impregnación y del secado (calentamiento a 110 °C durante 5 h) se procede a la activación del catalizador. La activación consiste en calentar el catalizador durante 5 h, en aire, a 550 °C; en esta operación, el nitrato de potasio impregnado en el soporte se descompone a óxido de potasio.

La figura 4.1 (experimentos 1 a 4) muestra la evolución de la conversión en ésteres metílicos a lo largo del tiempo de reacción. Como se puede observar, todas las curvas muestran una sección inicial de crecimiento lento (periodo de inducción) seguido de un crecimiento abrupto o exponencial para terminar con una tendencia asintótica en la que el porcentaje de conversión en ésteres metílicos varía muy poco. En la etapa inicial de crecimiento, hay una clara y positiva influencia de la cantidad de nitrato de potasio impregnado, de forma que el tiempo requerido para alcanzar la concentración máxima es menor cuanto mayor es el porcentaje de impregnación. Así, el experimento llevado a cabo con un 2% (experimento 1) no llegó a la concentración máxima hasta 180 minutos de reacción, mientras que en el experimento realizado con un 10% apenas fueron necesarios 60 minutos de reacción.

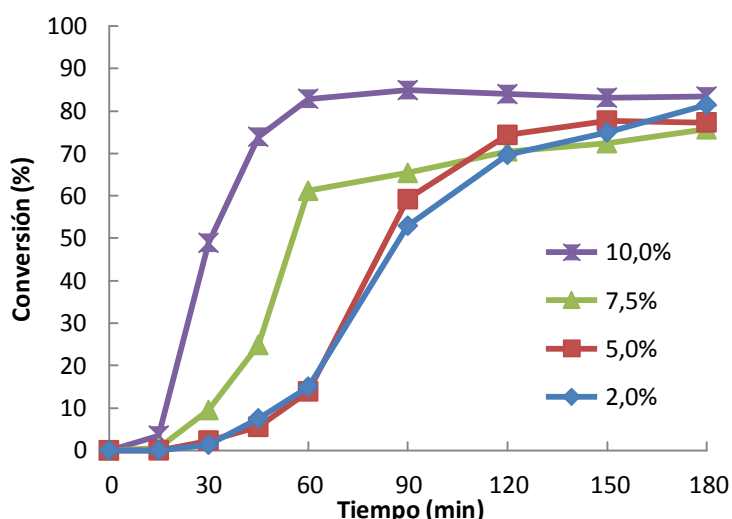


Figura 4.1 - Influencia de la cantidad de KNO_3 impregnado en CaO sobre la conversión de biodiesel (1,5% catalizador, 65 °C, 6:1 MeOH:aceite, 700 rpm)

Otro efecto claramente perceptible es la presencia de un período de inducción que crece con la reducción en el porcentaje de impregnación. Como resultado, las curvas son inicialmente cóncavas, en relación con el eje de ordenadas, pasan por un punto de inflexión y, finalmente, se transforman en convexas respecto a dicho eje. Obviamente, la concavidad es menos perceptible a medida que aumenta el porcentaje de impregnación, de forma que la curva correspondiente al 10% arranca prácticamente de una convexa.

En el segundo tramo, es decir, el de tendencia asintótica no existen diferencias excesivamente significativas entre los diferentes experimentos, de forma que las conversiones finales, en torno al 80%, son muy similares en todos los casos. Así pues, el porcentaje de impregnación afecta positivamente a la velocidad de reacción pero, como es lógico, no afecta a la situación final de equilibrio. Dados estos resultados se optó por emplear, para el resto de experimentos, un porcentaje de impregnación del 10% de KNO_3 sobre el CaO .

En la tabla 4.1 se muestra la influencia que el porcentaje de impregnación ejerce sobre algunas de las propiedades más características del biodiesel. Dichos valores se comparan con los especificados por la norma EN 14214, que, como se ha indicado, regula las condiciones que el biodiesel debe cumplir en Europa para su utilización en automoción.

Tabla 4.1 - Influencia del porcentaje de KNO_3 impregnado en CaO sobre las propiedades del biodiesel

Parámetro	Experimento, (% de KNO_3 impregnado)				En 14214
	1, (2%)	2, (5,0%)	3, (7,5%)	4, (10,0%)	
Conversión, %	78,4	79,3	80,0	81,2	$\geq 96,5$
Densidad a 15°C, kg/m^3	868,1	866,3	860,3	866,8	860 - 900
Viscosidad a 40°C, cSt	4,3	4,8	4,4	4,5	3,5 - 5,0
% de humedad	0,04	0,10	0,09	0,05	$\leq 0,05$
Índice de yodo, %	104,7	105,8	105,6	103,6	≤ 120
Índ. saponificación, mg/g	195,5	198,1	196,7	195,3	
Índ. acidez, mgKOH/g	0,25	0,27	0,27	0,39	$\leq 0,50$
N.º de acidez, %	0,13	0,14	0,14	0,20	
Índice de cetano	49,9	50,1	50,4	49,9	$\geq 51,0^*$
POFF, °C	-8	-8	-6	-6	

* Referente al número de cetano

En relación a la conversión, no se ha conseguido alcanzar el contenido mínimo, en ésteres metílicos, indicado en la norma. Observando las curvas de la figura 4.1, podría esperarse que si los experimentos se prolongasen un tiempo mayor, la conversión alcanzada podría también ser mayor, pero dada la tendencia asintótica de la curva es difícil pronunciarse sobre el tiempo necesario para alcanzar este extremo.

La densidad permanece prácticamente constante, presentado valores comprendidos entre 860,3 y 868,1 kg/m^3 , debido a que el metanol, el aceite y ésteres tienen una densidad muy similar. Los valores de densidad cumplen las especificaciones dadas por la norma EN 14214.

La viscosidad es una medida de la fricción interna entre moléculas o de la resistencia a fluir de los líquidos. En general, la viscosidad de los aceites desciende con un incremento en la insaturación y con un decrecimiento del peso molecular de sus ácidos grasos. Lo recomendable es que la viscosidad sea lo más baja posible. Los valores de viscosidad obtenidos están dentro del intervalo exigido por la norma EN 14214, ya que dichos valores están comprendidos entre 3,5 y 5 cSt a 40 °C.

La norma EN 14214 establece que el contenido máximo en agua sea del 0,05% (es decir, 500 mg·kg⁻¹). El valor de humedad obtenido es superior al de la norma. Los ésteres metílicos son más higroscópicos que los combustibles a base de petróleo. Esto da lugar a que durante el almacenamiento puedan absorber cantidades notables de agua, hasta alcanzar una concentración de aproximadamente 1000 ppm. Si se sobrepasa esta cantidad, puede tener lugar la acumulación de la misma en el fondo de los tanques de almacenamiento. La presencia de agua libre promueve el crecimiento de microorganismos que degradan el biodiesel, reduciendo el tiempo posible de almacenamiento. También puede afectar al funcionamiento del motor, puesto que los lodos producidos pueden causar obstrucción de los filtros y las líneas por las que circula el combustible [3]. El biodiesel contaminado con agua puede causar la corrosión del motor o reaccionar con glicéridos para producir jabones y glicerina. En este sentido, obsérvese como los experimentos 2 y 3 presentaron una humedad superior al de la norma, lo que puede ser achacado a defectos en el proceso de secado o las condiciones ambientales imperantes en el momento de la síntesis.

El índice de yodo depende del aceite vegetal de origen y, en consecuencia, el biodiesel obtenido de un mismo aceite vegetal presentará valores similares de índice de yodo [4]. El índice de yodo es el número de gramos de yodo absorbido por 100 g de muestra. Este valor da una idea del número de insaturaciones de los ácidos grasos en el aceite. El grado de insaturación del aceite es importante, en primer lugar, porque está relacionado con el punto de fusión del mismo. A mayor cantidad de insaturaciones, el punto de fusión del aceite será menor. Sin embargo, como los aceites naturales están compuestos por diversos ácidos grasos (saturados e insaturados) con distintos puntos de fusión, éstos solidifican en realidad en un rango amplio de temperaturas. En segundo lugar, a mayor grado de insaturación (mayor índice de yodo) del aceite se obtendrá un biodiesel de menor índice de cetano, propiedad importante para la calidad de la combustión en el motor. En tercer lugar, los aceites insaturados tienden a oxidarse más fácilmente debido a la escasez de átomos de hidrógeno en su composición. En los puntos donde se encuentran las insaturaciones, las cadenas son atacadas por el oxígeno, dando lugar a la formación de peróxidos y, a partir de éstos, de polímeros entre las distintas cadenas de ácidos grasos. Estos polímeros, en el biodiesel, llevan a la formación de depósitos sólidos en el motor o al deterioro del aceite lubricante. Este efecto se incrementa con el número

de insaturaciones presentes en el ácido graso, y por lo tanto con el índice de yodo. En el presente caso, el índice de yodo está dentro de los valores marcados por la normativa.

El índice de saponificación representa los miligramos de hidróxido potásico necesarios para saponificar un gramo de muestra; está relacionado con el peso molecular promedio, de manera que cuanto mayor sea el índice de saponificación más bajo será dicho peso, si la mezcla está constituida por materias saponificables. No obstante, los ácidos que están presentes en los triglicéridos son los mismos que constituyen los ésteres metílicos finales. Solamente se produce el cambio del glicerol por el metanol; en consecuencia, el peso molecular medio no cambia significativamente y, lógicamente, como se observa en la tabla 4.1, no hay cambios importantes en este parámetro.

El índice de acidez es el número de mg de KOH necesario para neutralizar los ácidos grasos libres contenidos en un gramo de aceite. Un valor elevado para este índice muestra que el aceite contiene una alta cantidad de ácidos grasos libres debido a que haya sufrido un alto grado de hidrólisis. Los aceites y grasas refinados deben tener un nivel de ácidos grasos libres inferior al 0,2 % como ácido oleico para ser aptos para su uso en alimentación. Sin embargo, los aceites crudos y los usados previamente en frituras, comúnmente tienen un contenido de ácidos grasos libres significativamente superior a éste (el 2% o más). Este índice es particularmente importante para el proceso de producción de biodiesel (transesterificación), ya que los ácidos grasos libres reaccionan con los catalizadores básicos utilizados en la reacción de transesterificación formando jabones, lo cual lleva a un menor rendimiento en la producción de biodiesel. La saponificación no sólo consume el catalizador necesario para la transesterificación, sino que, además, los jabones producidos promueven la formación de emulsiones que dificultan la purificación de biodiesel. Los valores obtenidos de los índices de acidez, están dentro del valor máximo marcado por la norma EN 14214, que es de 0,5 mg KOH/g.

El índice de cetano es un parámetro muy importante en la determinación de la calidad de un diesel. Cuanto más alto sea el valor del índice de cetano, mejor será la combustión que se produce. En este caso, los valores del índice de cetano están comprendidos entre 49 y 50. La norma EN 14214 no especifica valores para el índice de cetano; en cambio, se especifica un valor para el número de cetano, que debe tener un límite inferior de 51. El número de cetano es difícil de determinar experimentalmente. Por este motivo, se suele emplear, a efectos prácticos, el índice de cetano. No existe una relación cuantitativa entre el índice y el número de cetano, pero cualitativamente expresan una misma propiedad. De acuerdo con la norma EN 590, el índice de cetano

de un combustible diesel está alrededor de 46, valor prácticamente idéntico al obtenido en estos experimentos.

El punto de obstrucción de filtro en frío indica la temperatura mínima a la que el combustible atraviesa un filtro normalizado sometido a una absorción de 200 mm de agua. Al disminuir la temperatura aumenta la viscosidad por lo que la circulación del combustible por el motor puede verse afectada a bajas temperaturas, y con ella el rendimiento del motor. Es importante que el punto de obstrucción de filtro en frío sea lo suficientemente bajo para permitir el arranque en frío.

En la norma EN 14214, el valor del POFF no se especifica, puesto que es diferente en cada país. En España, el Real Decreto 1088/2010, de 3 de septiembre [5], relativo a las especificaciones técnicas de gasolinas, gasóleos y utilización de biocarburantes, indica dos valores máximos para el POFF, de acuerdo con la estación del año: -10°C en invierno (1 octubre -31 marzo); 0°C en verano (1 abril-30 septiembre). En Portugal, el Decreto-Lei n.º 89/2008 de 30 de mayo [6], que establece las normas referentes a las especificaciones técnicas aplicables a los carburantes, presenta tres valores para la temperatura límite de filtrabilidad: 0°C , de 1 de abril a 14 de octubre; -5°C de 1 de marzo a 31 de marzo y de 15 de octubre a 30 de noviembre; -10°C de 1 diciembre a 28/29 de febrero. Como se observa en la tabla 4.1, los valores de esta propiedad son semejantes, variando entre -6 y -8°C .

De modo general, se verifica que no existen diferencias sustanciales entre los cuatro experimentos, lo cual se puede deber a los semejantes porcentajes finales de conversión, es decir, que el valor de los parámetros es una función del nivel de conversión alcanzada.

4.1.2. Influencia de la cantidad de catalizador

En la figura 4.2 (experimentos 4 a 8) se muestra la evolución del porcentaje de ésteres metílicos producidos en los experimentos en los cuales se ha variado la cantidad de catalizador. La cantidad de catalizador se ha expresado en tanto por ciento en peso, es decir, en gramos de catalizador por cada 100 gramos de aceite cargado inicialmente.

Las curvas mostradas en la figura 4.2 siguen la misma tendencia cualitativa que las comentadas previamente. Nuevamente se aprecian dos zonas. En la primera, que puede extenderse hasta los 120-150 minutos, se aprecia una influencia positiva de la cantidad de catalizador sobre la velocidad de formación de los ésteres metílicos. Efectivamente, a medida que la cantidad de catalizador es mayor, antes se alcanza el máximo de producción, es decir, la zona asintótica de la curva. Así, en los

experimentos efectuados con porcentajes de catalizador comprendidos entre el 1,5 y el 2,5% se alcanza el máximo en apenas 60 minutos, mientras que en el experimento efectuado con el 0,5%, este máximo no se alcanza hasta los 180 minutos. La segunda zona de la curva (la asintótica) es muy similar en todos los casos. La conversión máxima obtenida está en torno al 82%. De forma similar a la serie anterior, también se observan zonas de concavidad, punto de inflexión y convexidad. Estas zonas son muy perceptibles, junto con un periodo de inducción, en los experimentos efectuados con menores porcentajes de catalizador. Cuando aumenta el porcentaje, las curvas son básicamente convexas desde el arranque de las mismas.

Teniendo en cuenta que los resultados obtenidos con el 1,5, el 2,0 y el 2,5% son muy similares, desde el punto de vista cinético, y que la concentración de equilibrio (incluido el experimento efectuado con 1% de catalizador) es básicamente la misma en los cuatro primeros experimentos, el resto de la experimentación se llevó a cabo con una concentración de catalizador del 1,0% en peso. De esta forma, se consigue un ahorro de catalizador, lo cual es positivo desde un punto de vista económico, y también se facilita el tratamiento del producto final al simplificarse las operaciones de separación del catalizador, lo cual es positivo desde un punto de vista técnico y medioambiental.

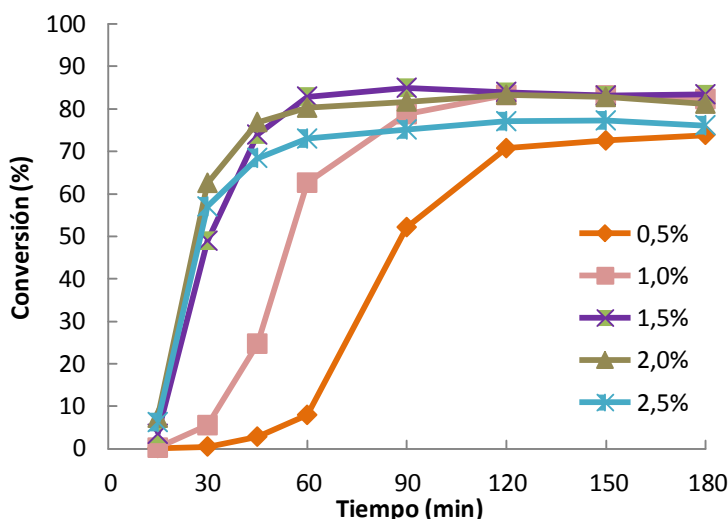


Figura 4.2 - Influencia de la cantidad de catalizador en la formación de biodiesel (10% de impregnación, 65 °C, 6:1 MeOH:aceite, 700 rpm)

Paralelamente a lo que se hizo en la tabla 4.1, en la tabla 4.2 se muestra la influencia que la cantidad de catalizador empleada en cada experimento ejerce sobre algunas de las propiedades más características del biodiesel. Estos valores también se comparan con los especificados en la norma EN 14214.

Observando los valores mostrados en la tabla 4.2 puede indicarse que la mayor parte de los comentarios efectuados en el punto anterior siguen siendo válidos. Como característica general, se observa una escasa variabilidad de estos parámetros. La razón de ello se debe a que la conversión alcanzada en todos los experimentos es muy similar y, como se ha indicado, los valores de los parámetros son dependientes de esta conversión. En consecuencia, si la conversión es similar en todos los experimentos también son similares los valores de los parámetros. Como curiosidad, puede observarse que en el experimento 8 se obtiene un alto índice de acidez y por ende un alto número de acidez. No existe explicación para este valor, más bien podría pensarse en un error de análisis, ya que no es lógico pensar que una alta concentración de catalizador provoque la hidrólisis de triglicéridos y haga aumentar la concentración de ácidos libres.

Tabla 4.2 - Influencia de la cantidad de catalizador en las propiedades del biodiesel

Parámetro	Experimento, (% de catalizador)					EN 14214
	5, 0,5%	6, 1,0%	4, 1,5%	7, 2,0%	8, 2,5%	
Conversión, %	76,0	82,4	81,2	80,5	80,0	≥ 96,5
Densidad a 15°C, kg/m ³	864,4	867,9	866,8	860,3	868,2	860 - 900
Viscosidad a 40°C, cSt	4,7	4,6	4,5	4,5	5,1	3,5 – 5,0
% de humedad	0,05	0,04	0,05	0,06	0,08	≤ 0,05
Índice de yodo, %	98,7	104,4	103,6	105,3	101,8	≤ 120
Índ. saponificación, mg/g	195,4	189,5	195,3	195,7	187,2	
Índ. acidez, mgKOH/g	0,45	0,34	0,39	0,28	2,39	≤ 0,50
N.º de acidez, %	0,23	0,17	0,20	0,14	1,21	
Índice de cetano	50,3	50,1	49,9	50,1	50,2	≥ 51,0*
POFF, °C	-5	-6	-6	-5	-6	
Punto de inflamación, °C	N.D.	N.D.	N.D.	198	187	≥ 120
Punto de combustión, °C	N.D.	N.D.	N.D.	203	192	

N.D.: No determinado; * Referente al número de cetano

En esta serie experimental, ha sido posible determinar los puntos de inflamación y combustión del biodiesel obtenido en los experimentos 7 y 8. Ambos puntos son bastante homogéneos y están muy por encima del valor mínimo de 120 °C exigido por la norma, para el punto de infamación. En todos los casos, los valores son mucho más altos que los correspondientes a un gasóleo comercial (85 °C y 95 °C respectivamente) [7]. Como se ha indicado, el punto de inflamación es un parámetro a tener en cuenta en el manejo, almacenamiento y seguridad de combustibles y materiales inflamables. Valores elevados de los puntos de inflamación y combustión disminuyen los riesgos de incendio y hacen más seguro y estable el almacenamiento. Estos parámetros, como se ha indicado, son mucho mayores en los ésteres que en un gasóleo comercial, lo que indudablemente confiere ventajas a los primeros.

4.1.3. Influencia de la velocidad de agitación

En la figura 4.3 (experimentos 6, 10 a 12) se muestra la evolución del porcentaje de ésteres metílicos producidos en los experimentos en los cuales se ha variado la velocidad de agitación (500, 700, 900 y 1100 rpm). Analizando los resultados se observa que la velocidad de agitación ejerce un efecto positivo (hasta niveles de 900 rpm) sobre la velocidad de formación de ésteres metílicos. Efectivamente, a velocidades de agitación más elevadas se alcanza la máxima conversión (zona asintótica de la curva) en unos 30 minutos, mientras que son necesarios 90 minutos para alcanzar este máximo en el experimento efectuado con 500 rpm. Las tendencias de las curvas son similares a las de experimentos anteriores y, en consecuencia, se eluden los comentarios efectuados en series precedentes. Dados los resultados alcanzados en esta serie y teniendo en cuenta que a una velocidad de 1100 rpm ya no se produce un aumento significativo de la velocidad de reacción, el resto de la experimentación se llevó a cabo con una velocidad de 900 rpm.

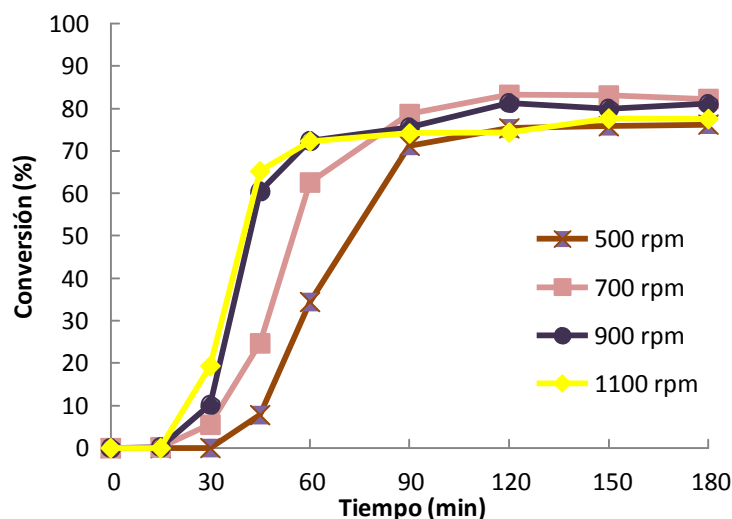


Figura 4.3 - Influencia de la velocidad de agitación en el rendimiento de biodiesel (el 1,0% de catalizador (el 10% de impregnación), 65 °C, 6:1 MeOH:aceite)

Obviamente, en las condiciones experimentales empleadas se está ante una reacción heterogénea y, por tanto, muy condicionada por la transferencia de materia. Dado que el catalizador es sólido, la reacción se lleva a cabo en la superficie del mismo, por lo que la velocidad de agitación mejora la transferencia de materia en el seno del reactor. Cuando la transferencia de materia es óptima, es decir, cuando la velocidad de reacción está controlada por la reacción química, los incrementos en la velocidad de agitación ya no mejoran la velocidad de reacción. En consecuencia, parece ser que 900 rpm es la velocidad de agitación límite para que el proceso esté controlado por la reacción química.

En la tabla 4.3 se muestran los valores obtenidos para los parámetros más característicos analizados para estos experimentos. Una vez más, las conversiones finales han sido semejantes en los experimentos realizados, como se comprueba por las pequeñas variaciones en los parámetros analizados. En consecuencia, no hay comentarios adicionales que merezcan mención especial.

Tabla 4.3 - Influencia de la velocidad de agitación en las propiedades del biodiesel

Parámetro	Experimento, (velocidad de agitación, rpm)				EN 14214
	10, 500 rpm	6, 700 rpm	11, 900 rpm	12, 1100 rpm	
Conversión, %	78,1	82,4	81,3	78,9	≥ 96,5
Densidad a 15°C, kg/m ³	869,3	867,9	874,1	869,3	860 - 900
Viscosidad a 40°C, cSt	4,5	4,6	4,5	4,6	3,5 – 5,0
% de humedad	N.D	0,04	0,05	N.D.	≤ 0,05
Índice de yodo, %	103,9	104,4	107,4	108,2	≤ 120
Índ. saponificación, mg/g	195,1	189,5	195,0	193,2	
Índ. acidez, mgKOH/g	0,28	0,34	0,35	0,35	≤ 0,50
N.º de acidez, %	0,14	0,17	0,18	0,17	
Índice de cetano	50,3	50,1	49,3	50,1	≥ 51,0*
POFF, °C	-7	-6	-5	-3	
Punto de inflamación, °C	191	N.D.	185	193	≥ 120
Punto de combustión, °C	196	N.D.	192	199	

N.D.: No determinado; * Referente al número de cetano

4.1.4. Influencia de la temperatura de reacción

En la figura 4.4 (experimentos 11, 13 a 17) se muestra la evolución del porcentaje de ésteres metílicos formados en los experimentos en los cuales se ha variado la temperatura de reacción (40, 45, 50, 55, 60 y 65 °C). Como puede observarse, hasta un tiempo de reacción de 120 min, la influencia de la temperatura sobre la velocidad de reacción es absolutamente clara, de forma que, a medida que aumenta esta variable, el tiempo necesario para llegar a la zona asintótica es progresivamente menor. Así, a 65 °C el máximo se alcanza en unos 45 minutos, mientras que a 40 °C el tiempo requerido es de 120 minutos. Después de dos horas de reacción, todos los experimentos alcanzan la concentración de equilibrio. Aunque las diferencias no son muy significativas, la concentración de equilibrio parece estar influida por la temperatura, de modo que la conversión de equilibrio es tanto mayor cuanto mayor es la temperatura, en consecuencia de ser una reacción heterogénea y la transferencia de masa ser lenta [8].

Después del análisis de la influencia de la temperatura en la reacción de transesterificación de aceite de colza con nitrato de potasio impregnado sobre óxido de calcio, se ha llegado a la conclusión de que la mejor opción es la realización de los

experimentos a 65 °C, para obtener el máximo rendimiento en el menor tiempo posible.

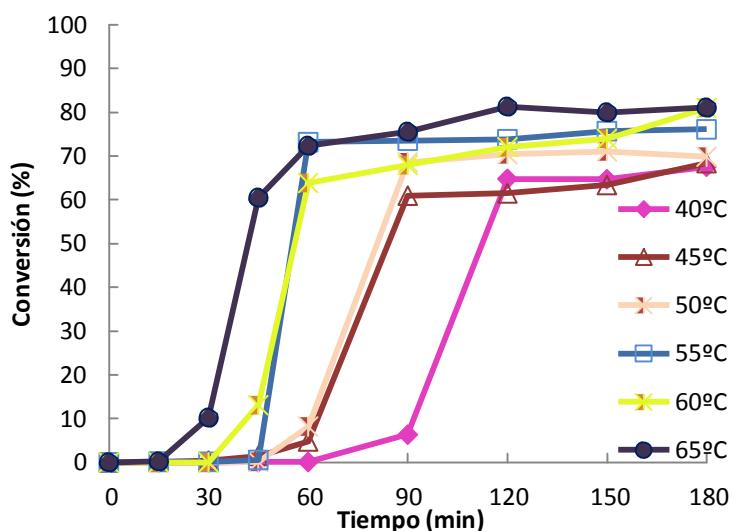


Figura 4.4 - Influencia de la temperatura de reacción en el rendimiento de biodiesel (1,0% de catalizador (10% de impregnación), 6:1 MeOH:aceite, 900 rpm)

En la tabla 4.4 se muestran los valores obtenidos para algunas de las propiedades más importantes, determinadas para estos experimentos.

Tabla 4.4 - Influencia de la temperatura de reacción en las propiedades del biodiesel

Parámetro	Experimento, (temperatura, °C)						EN 14214
	17, 40°C	16, 45°C	15, 50°C	14, 55°C	13, 60°C	1, 65°C	
Conversión, %	72,8	71,2	71,2	76,1	81,0	81,3	≥ 96,5
Densidad a 15°C, kg/m ³	873,0	869,3	872,9	867,9	872,1	874,1	860 - 900
Viscosidad a 40°C, cSt	4,94	4,54	4,67	4,46	4,55	4,47	3,5 -5,0
% de humedad	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0,05	≤ 0,05
Índice de yodo, %	113,3	113,1	114,3	115,8	119,6	107,4	≤ 120
Índ. saponificación, mg/g	195,2	198,0	193,4	194,3	195,6	195,0	
Índ. acidez, mgKOH/g	1,03	0,42	0,81	0,27	0,53	0,35	≤ 0,50
N. ° de acidez, %	0,52	0,21	0,41	0,13	0,27	0,18	
Índice de cetano	50,2	49,6	50,2	50,2	49,8	49,3	≥ 51,0*
POFF, °C	-5	-6	-9	-9	-6	-5	
Punto de inflamación, °C	193	190	192	195	190	191	≥ 120
Punto de combustión, °C	198	197	198	201	195	196	

N.D.: No determinado; * Referente al número de cetano

Como se ha indicado anteriormente, a medida que aumenta la temperatura también aumenta la conversión de equilibrio. No obstante, este aumento de la

conversión no es suficientemente significativo para provocar grandes variaciones en el resto de los parámetros. Como curiosidades, señalar el alto índice de acidez correspondiente al experimento 17 que no parece tener una explicación lógica. En este caso, fue posible determinar todos los puntos de combustión e inflamación. Como se observa, hay una gran homogeneidad en los valores de estos dos parámetros y apenas se producen variaciones de uno a otro experimento.

4.1.5. Influencia de la relación molar metanol:aceite

En la figura 4.5 (experimentos 11, 18 y 19) se muestra la evolución del porcentaje en ésteres metílicos alcanzado en los experimentos en los cuales se ha variado la relación molar metanol:aceite (6:1, 9:1 y 12:1). Por el análisis de la figura, los experimentos efectuados con relaciones metanol:aceite 9:1 y 12:1 tardan más tiempo en llegar a una conversión cercana a la del equilibrio. Los valores de porcentaje final de ésteres metílicos corroboran que la relación molar metanol:aceite óptima para este estudio es de 6:1.

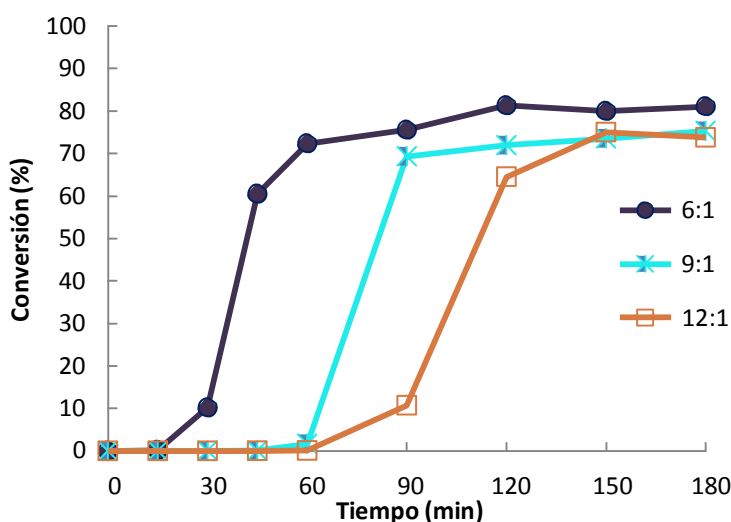


Figura 4.5 - Influencia de la relación molar MeOH:aceite en el rendimiento de biodiesel (1,0% de catalizador (10% de impregnación), 65 °C, 900 rpm)

La relación molar de metanol:aceite es uno de los parámetros importantes que afectan la conversión en ésteres metílicos. Estequiométricamente, se requieren 3 moles de metanol para cada mol de triglicéridos, pero en la práctica, la reacción de transesterificación requiere generalmente un gran exceso de metanol para desplazar el equilibrio favorablemente y disminuir el impacto de la glicerina en la recuperación del catalizador [9, 10].

El efecto negativo de la relación metanol:aceite puede deberse a que excesos en la dosificación de metanol dan lugar a la aparición de tres fases en el sistema de reacción

lo que obviamente influye negativamente sobre la velocidad de reacción. Esta hipótesis puede venir corroborada por la amplitud del periodo de inducción en los experimentos efectuados con mayor relación metanol:aceite. Efectivamente, si se observa la curva correspondiente al experimento efectuado con relación 12:1, existe un periodo de inducción que se extiende hasta los 60 minutos, es decir, que hasta los 60 minutos no se producen concentraciones apreciables de ésteres metílicos. A partir de este momento, las dos fases líquidas inicialmente existentes (metanol y aceite) se empiezan a homogeneizar gracias al biodiesel formado y, de esta forma, la reacción empieza a progresar a mayor velocidad. En todo caso, como se observa en la figura 4.5, la conversión final de equilibrio es muy similar en todos los experimentos.

Otro aspecto que puede explicar los resultados obtenidos es el efecto de dilución del catalizador, provocado pelo aumento de la cantidad de metanol, resultando en un obstáculo para el acceso de las moléculas de glicéridos a los sitios activos [9, 11]. Una vez que la concentración del catalizador se expresa como porcentaje mássica (gramos de catalizador/gramos de aceite), la cantidad de catalizador empleado no considera el volumen de metanol. En los experimentos con relaciones molares metanol:aceite mayores, la concentración de catalizador expresada en masa por volumen es inferior, pudiendo explicar la menor eficacia observada. En los experimentos realizados, de una relación molar metanol:aceite de 6:1 para una relación molar metanol:aceite de 12:1 se observa una disminución de cerca de 10% en la concentración total del catalizador.

En la tabla 4.5 se muestran los valores obtenidos para los parámetros más característicos analizados para estos experimentos.

Tabla 4.5 - Influencia de la relación molar MeOH:aceite en las propiedades del biodiesel

Parámetro	Experimento, (relación molar MeOH:aceite)			EN 14214
	11, 6:1	18, 9:1	19, 12:1	
Conversión, %	81,3	80,2	75,1	≥ 96,5
Densidad a 15°C, kg/m ³	874,1	873,7	867,3	860 - 900
Viscosidad a 40°C, cSt	4,5	5,0	5,1	3,5 -5,0
% de humedad	0,05	N.D.	N.D.	≤ 0,05
Índice de yodo, %	107,4	110,5	109,5	≤ 120
Índ. saponificación, mg/g	195,0	195,8	195,4	
Índ. acidez, mgKOH/g	0,35	0,73	0,64	≤ 0,50
N.º de acidez, %	0,18	0,37	0,32	
Índice de cetano	49,3	50,3	50,2	≥ 51,0*
POFF, °C	-5	-1	-1	
Punto de inflamación, °C	191	183	186	≤ 120
Punto de combustión, °C	196	194	192	

N.D.: No determinado; * Referente al número de cetano

Una vez más se verifica que no existen grandes variaciones, salvo, quizás, un ligero aumento en la viscosidad, en el índice de acidez y en el punto de obstrucción de filtro en frío, para los experimentos 18 y 19, probablemente debido a una menor calidad del biodiesel obtenido.

4.1.6. Influencia de la velocidad de agitación y cantidad de catalizador

En la figura 4.6 (experimentos 11 y 20) se muestra la evolución del porcentaje de ésteres metílicos alcanzados en los dos experimentos efectuados para comparar la influencia de la velocidad de agitación y la cantidad de catalizador. Se observa que ambas curvas son perfectamente superponibles y que, en consecuencia, a 900 rpm con un 1% de catalizador se garantiza la máxima velocidad de formación de ésteres metílicos.

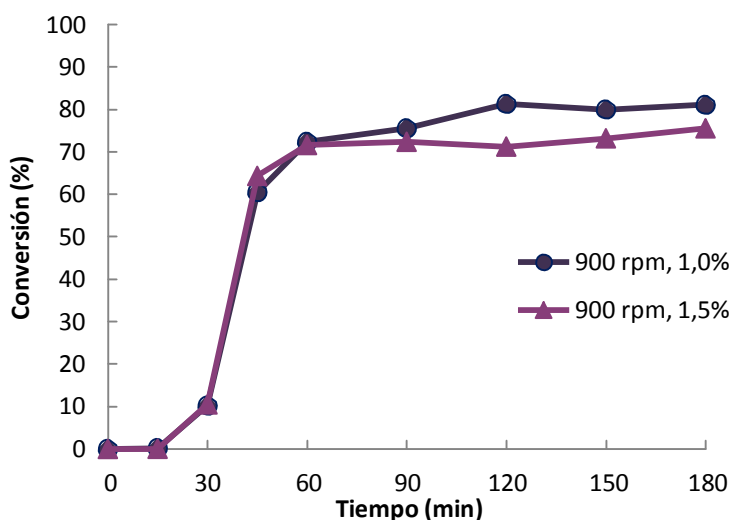


Figura 4.6 - Influencia de la cantidad de catalizador, a 900 rpm, en el rendimiento de biodiesel (10% de impregnación, 65 °C, 6:1 MeOH:aceite)

4.1.7. Estudio de la reutilización del catalizador

Una de las principales ventajas apuntadas a los catalizadores heterogéneos es la posibilidad de ser reutilizados ya que, teóricamente, no se consume en el proceso de producción. Sin embargo, en la literatura se encuentran diversos estudios de síntesis de biodiesel, donde no se ha alcanzado conversión, en la reutilización del catalizador. En este sentido, en el caso concreto del óxido de calcio, diversos autores sugieren que los sitios básicos del CaO pueden ser envenenados por una fuerte absorción de ácidos grasos libres [12, 13], lo que evidentemente contribuye a la pérdida de actividad del catalizador.

Por otro lado, Kouzu et al, en sus estudios, han concluido que la disminución de la actividad catalítica se debe a la transformación de la fase activa del catalizador. El óxido de calcio se combina con el glicerol durante la primera transesterificación. La transformación de la fase activa catalítica causa una disminución en la fuerza básica [14].

Otra causa de la desactivación del catalizador CaO es la absorción, por los sitios básicos, del CO₂ y H₂O del ambiente. El dopaje con metales alcalinos es apuntado como una posibilidad de aumentar la actividad catalítica del CaO. El efecto de dopaje se explica de la siguiente manera: los cationes cargados en la superficie del CaO se cambian por el catión calcio reticular, lo que provoca la generación de aniones de oxígeno libres. Además del intercambio de cationes, se forman grupos aislados OH⁻ en los sitios de defecto. Debido a estos hechos, las propiedades básicas para el catalizador CaO dopado se intensifican [15]. Sin embargo, estos dopantes reducen la área superficial, así como la porosidad de los catalizadores activos [16].

Como ha sido referido anteriormente en el capítulo 2, en este trabajo se han efectuado experimentos de reutilización del catalizador en diferentes situaciones. En ninguna de las reacciones efectuadas se obtuvo conversión, lo que indica que, durante la primera reacción de transesterificación, el catalizador pierde su actividad. Estos resultados contrastan con los obtenidos en trabajos anteriores [17], en los cuales se utilizó simplemente CaO calcinado como catalizador, siendo efectivo después de cuatro reutilizaciones. La única diferencia en ambos trabajos reside en el porcentaje de catalizador utilizado. En el caso citado, el porcentaje era del 10%, mientras que en el presente caso ha sido solamente del 1%.

4.1.8. Estudio de la lixiviación del catalizador

Una de las principales preocupaciones cuando se trabaja con catalizadores sólidos es la lixiviación de especies activas en el medio de reacción. Para el caso del CaO, resultados anteriores [18] ponen de manifiesto que éste tiene una capacidad de lixiviación considerablemente baja y, además, una baja solubilidad en metanol. Estudios efectuados [19] indican que la contribución a la heterogeneidad del proceso por parte del CaO es muy importante, siendo una propiedad especialmente relevante para obtener un mayor rendimiento en el proceso de catálisis. La reutilización del catalizador es posible siempre que se utilicen cantidades suficientemente altas de CaO, ya que en estas condiciones la lixiviación no es determinante. En todo caso debe tenerse en cuenta que la lixiviación es proporcional al tiempo de utilización, es decir, al tiempo de duración de la reacción. Así pues, aunque existe lixiviación del CaO en el medio de reacción, la heterogeneidad de CaO desempeña un papel dominante sobre la

homogeneidad y, controlando la duración de la reacción, el grado de lixiviación del catalizador puede reducirse a valores aceptables [20].

En este trabajo se han efectuado experimentos, tal como está descrito en el capítulo 2, para estudiar la lixiviación del catalizador. En los dos experimentos efectuados se emplearon como medios reaccionantes las fases aceite y metanol en las que hipotéticamente se habría lixiviado el CaO. Como ya se ha indicado en el capítulo 3, en ningún caso se obtuvo conversión del aceite en biodiesel. Así pues, debe concluirse que en el proceso de transesterificación, en las condiciones presentadas en este trabajo, no se produce lixiviación del catalizador.

4.2. TRANSESTERIFICACIÓN EN CONDICIONES SUB-CRÍTICAS

Este estudio tuvo como objetivo la transesterificación, con distintos catalizadores, del aceite de colza en condiciones de metanol sub-crítico.

Como ha sido indicado en el capítulo 3, en este apartado, no siempre fue posible analizar todas las muestras de seguimiento de las reacciones. Por este motivo, para algunos parámetros, solamente se puede comparar la conversión en esteres metílicos, de los productos finales (biodiesel).

4.2.1. Influencia de la temperatura de reacción

La temperatura influye claramente en el rendimiento de producción de biodiesel. A temperaturas de reacción elevadas disminuye la viscosidad de los aceites, lo que da lugar a un aumento de la velocidad de reacción y a un tiempo de reacción más corto. Sin embargo, varios autores muestran que, cuando la temperatura de reacción se incrementa más allá del nivel óptimo, el rendimiento del producto biodiesel disminuye debido a que una temperatura de reacción excesivamente elevada acelera la reacción de saponificación de los triglicéridos [21-23].

En la figura 4.7, que es una reproducción del diagrama de fase del metanol, se muestra el punto donde éste se convierte en un fluido supercrítico. Este estudio, como se muestra en la tabla 2.2, se llevó a cabo en condiciones de presión y temperatura por debajo del punto supercrítico, es decir, en condiciones sub-críticas. Concretamente, la síntesis de biodiesel se llevó a cabo a temperaturas comprendidas entre 100 y 180 °C, en la figura 4.8 (experimentos 28 a 30) se muestra los resultados obtenidos.

Los resultados experimentales mostraron que la conversión en biodiesel aumenta ligeramente con el aumento de la temperatura de reacción, de 100 °C para 150 °C. Lo

mismo no sucedió cuando se aumentó la temperatura para 180 °C, lo que está de acuerdo con datos de la literatura.

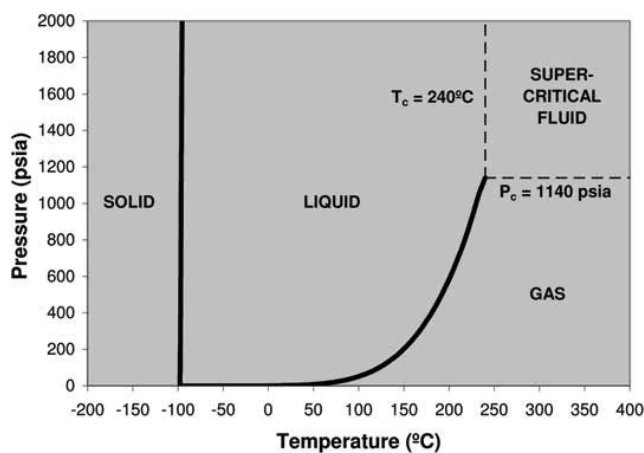


Figura 4.7 - Diagrama de fase del metanol [24]

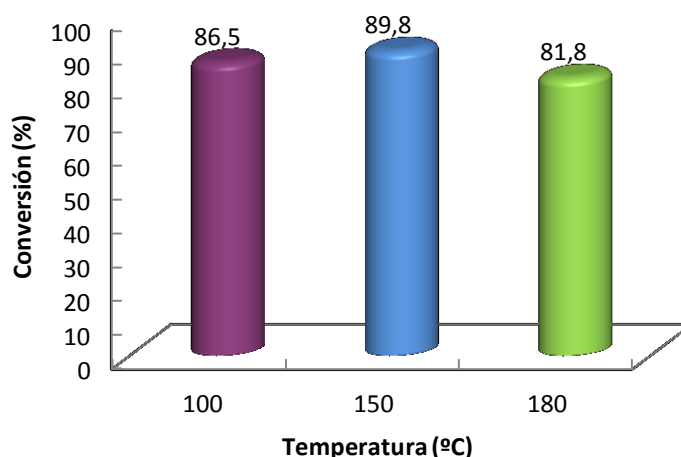


Figura 4.8 - Influencia de la temperatura de reacción, en el rendimiento de biodiesel (1,0% KOH, 24:1 MeOH:aceite)

Además de estos experimentos se realizaron otros dos (experimento 31 y 32), con una relación molar metanol:aceite de 12:1, a 100 °C Y 150 °C, respectivamente. Como se observa en la tabla 4.6, el aumento de la temperatura no ha mejorado la conversión en biodiesel. Los resultados obtenidos están de acuerdo con otros trabajos [25, 26], que muestran que la influencia de la temperatura es más significativa en los primeros minutos de reacción y, en las mismas condiciones, a partir de determinados valores el aumento de la temperatura no aumenta la conversión en biodiesel.

4.2.2. Influencia de la relación molar metanol:aceite

El rendimiento de biodiesel puede ser mejorado mediante la introducción de cantidades excesivas de metanol para desplazar el equilibrio hacia la derecha. Sin embargo, el aumento de la cantidad de alcohol, más allá de la relación óptima, puede no aumentar el rendimiento, sino que aumentará los costes para la recuperación/eliminación del alcohol.

El efecto de la relación molar metanol:aceite, en el rendimiento de la transesterificación, se llevó a cabo empleando valores de 6:1 a 24:1. La figura 4.9 (experimentos 28, 31, 33 y 34) muestra los resultados, en porcentajes de ésteres metílicos producidos, en los experimentos en los cuales se ha variado la relación molar metanol:aceite. Se puede observar que el aumento de la proporción molar metanol:aceite de 6:1 a 12:1 hizo aumentar el rendimiento en éster metílico del 75,3% a cerca del 98%. Sin embargo, los rendimientos se redujeron levemente cuando la proporción de metanol:aceite fue mayor que 12:1.

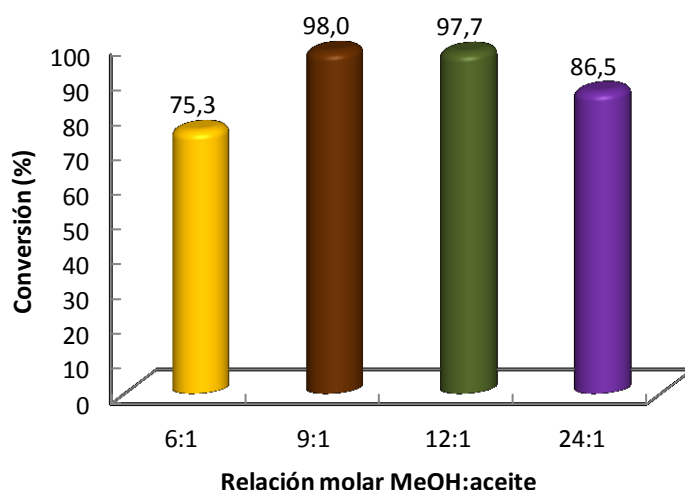


Figura 4.9 - Influencia de la relación molar MeOH:aceite, en el rendimiento de biodiesel (1,0% KOH, 100 °C)

Como ya ha sido referido estos resultados pueden ser explicados pela disminución de la concentración (masa/volumen) del catalizador, provocada pelo aumento del volumen de metanol [27].

Además, una relación molar alcohol:aceite alta puede interferir con la separación de la glicerina porque hay un aumento en la solubilidad. Cuando la glicerina permanece en solución ayuda a impulsar el equilibrio hacia atrás a la izquierda, bajando el rendimiento de los ésteres. Para relaciones molares elevadas, a cima del valor óptimo para cada proceso, la separación de la glicerina es difícil y el rendimiento aparente de

ésteres disminuí debido a que una parte de la glicerina permanece en la fase de biodiesel [28, 29].

Como ya ha sido referido, en la literatura no existen muchos trabajos de síntesis de biodiesel en condiciones sub-críticas. Comparando con otros trabajos, en condiciones súper-críticas, se verifica que es posible alcanzar conversiones altas (98%) con una relación molar metanol:aceite de apenas 9:1 y una temperatura de 100 °C, mientras que en condiciones súper-críticas se encuentran relaciones molares metanol:aceite de 24:1[30] hasta 40:1[31] para obtener conversiones por encima de los 90%.

4.2.3. Influencia de la cantidad de catalizador

La concentración de catalizador puede afectar el rendimiento del producto final. Esto se debe a que una insuficiente cantidad de catalizador da lugar a una conversión incompleta de los triglicéridos en ésteres de ácidos grasos. En general, el rendimiento alcanza un valor óptimo para una determinada concentración del catalizador, disminuyendo posteriormente con un nuevo aumento en la concentración de catalizador. La reducción de la producción del biodiesel se debe a que la adición de un exceso de catalizador alcalino puede llevar a la formación de jabón [21].

La determinación de la cantidad óptima de catalizador (hidróxido de potasio en este caso) es muy importante para asegurar la viabilidad del proceso. En primer lugar, el coste de producción depende de las materias primas, por lo que el aumento de la cantidad del catalizador incrementará este coste. Por otro lado, un exceso de catalizador aumentará la complejidad de la separación de los productos, el gasto de agua y el coste de tratamiento de las aguas residuales efluentes.

La figura 4.10 (experimentos 31, 33 a 41) muestra los porcentajes de ésteres metílicos obtenidos en diferentes experimentos, en los cuales, además de variarse la cantidad de catalizador empleado, también se varió la temperatura y la relación molar metanol:aceite.

A la vista de la misma, claramente se observa que cantidades pequeñas de catalizador (0,1 y 0,3 %) no son suficientes para originar conversiones significativas de aceite. Por encima de una concentración de catalizador del 0,5 %, la conversión final no se ve excesivamente afectada. Por otra parte, la temperatura y la relación molar metanol:aceite, dentro de los intervalos de variabilidad utilizados, apenas ejercen influencia sobre la conversión final. En todo caso, con el fin de establecer unas condiciones óptimas de reacción, se puede afirmar que la concentración de catalizador 0,7% (a 100 °C y con relación metanol:aceite 12:1) es la que conduce al óptimo de conversión.

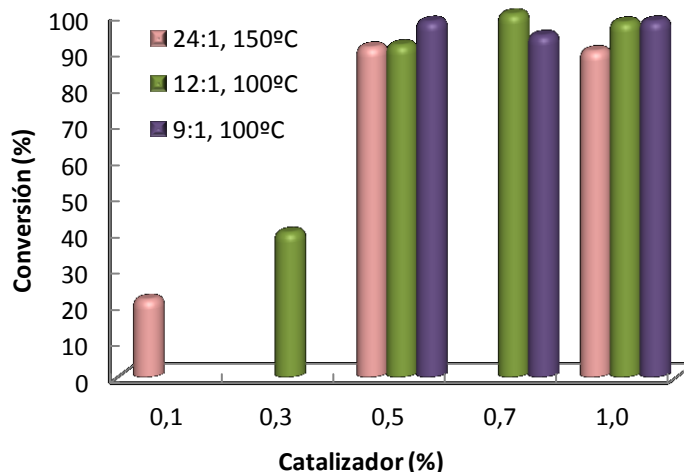


Figura 4.10 - Influencia de la cantidad de catalizador, en el rendimiento de biodiesel

4.2.4. Influencia del tiempo de reacción

Obviamente, como ya se ha comentado, la conversión aumenta con el tiempo de reacción. Al principio, la reacción es lenta debido a que se está produciendo la mezcla y la dispersión del alcohol en el aceite. Así pues, inicialmente la reacción es heterogénea, existiendo dos fases perfectamente diferenciadas, de forma que la reacción solo se puede producir en la interfase de separación de las fases alcohol y aceite. Después de un tiempo, a medida que el carácter heterogéneo cambia a homogéneo, la reacción se produce progresivamente a mayor velocidad. Normalmente, el rendimiento alcanza un máximo en un tiempo de reacción inferior a 90 min, y luego se mantiene relativamente constante, con incrementos sucesivos cada vez más pequeños a medida que transcurre el tiempo de reacción. En esta situación, la curva conversión/tiempo adquiere una tendencia asintótica. La prolongación de la reacción durante un tiempo excesivo, generalmente lleva a una reducción en el rendimiento del producto debido a que la reacción de transesterificación, como consecuencia del equilibrio y de la glicerina formada, se desplaza hacia la izquierda. Este hecho es particularmente notorio en experimentos efectuados con una alta relación metanol:aceite, ya que en estas circunstancias la glicerina formada se solubiliza en el exceso de metanol, contribuyendo más intensamente al desplazamiento del equilibrio hacia la formación de los reactivos [21, 22, 28].

Como queda recogido en las tablas de resultados, para algunos experimentos, fue posible determinar la evolución de la conversión en ésteres metílicos. La figura 4.11 (experimentos 34 a 38 y 61) muestra esta particularidad para los experimentos en los cuales se varió el porcentaje de catalizador conjuntamente con la relación molar metanol:aceite. En todos los casos se ha considerado como origen de tiempos ($t = 0$ min.) el momento en el cual el reactor, una vez cerrado, era sometido a las condiciones

prefijadas de reacción. Dadas las particularidades de la instalación experimental (ver capítulo 2) se requerían 20 minutos para llegar a una temperatura de 100 °C. Así pues, hay un tiempo en el que el medio de reacción está evolucionando hacia condiciones estacionarias. En este tiempo, evidentemente, se está produciendo conversión de reactivos en productos. En consecuencia, las curvas de la figura 4.11 y las conclusiones que de las mismas puedan establecerse, deben contemplar las anteriores circunstancias.

A efectos comparativos, en la figura 4.11, se muestran también los resultados correspondientes al experimento 61. Este experimento se efectuó en la instalación experimental descrita en la figura 2.1 y en condiciones similares (concentración de catalizador y relación metanol:aceite) que el resto de los experimentos representados, salvo en lo referente a la temperatura que fue de 30 °C. Básicamente, en relación con la situación final de equilibrio, no hay unas diferencias muy significativas. Todos los experimentos efectuados en condiciones sub-críticas alcanzan conversiones de un mismo orden de magnitud. Algo más matizable puede ser la evolución que presentan las distintas curvas hasta llegar al equilibrio. Efectivamente, la concentración de catalizador más favorable cinéticamente parece ser la correspondiente al 0,7%, mientras que la influencia de la relación molar metanol:aceite es mucho más suave. En todo caso se puede afirmar que, con el uso de metanol en condiciones sub-críticas, se logran altas conversiones mucho más rápidamente que en una reacción de transesterificación común (temperatura 30 °C), ya que en todos los casos se alcanza la conversión máxima a los 15 minutos de reacción.

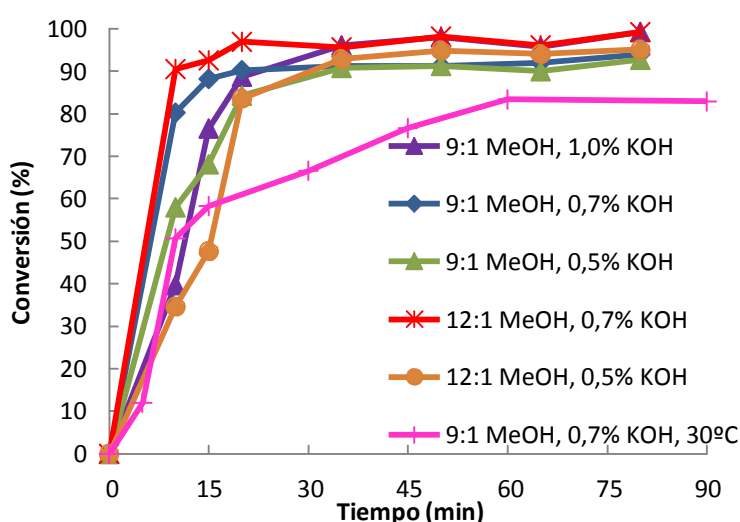


Figura 4.11 - Influencia del tiempo de reacción, en el rendimiento de biodiesel

4.2.5. Reacción de transesterificación empleando otros catalizadores

Como ha sido referido, en este apartado se ha estudiado la reacción de transesterificación utilizando diferentes catalizadores alcalinos y ácidos. Una vez más el origen del tiempo se ha iniciado cuando el reactor era cerrado y las condiciones de reacción eran fijadas. Para alcanzar estas condiciones se requerían 20 minutos. Así pues, los comentarios y advertencias comentados en el anterior apartado pueden considerarse válidos para este.

A) Catalizadores alcalinos

La figura 4.12 (experimentos 37, 42 y 43) muestra la evolución de los porcentajes de ésteres metílicos producidos en los experimentos en los cuales se ha variado el tipo de catalizador alcalino. Las curvas presentan unas tendencias cualitativamente análogas a las comentadas en el apartado 4.2.4, es decir, etapa inicial de crecimiento y etapa final con tendencia asintótica en la que el porcentaje de ésteres metílicos varía muy poco. Como se observa en la figura, el mayor porcentaje de conversión se obtuvo con KOH, siendo además el catalizador más adecuado desde el punto de vista cinético. Los otros catalizadores (hidróxidos de litio y bario) se mostraron menos efectivos en cuanto a su actividad. Por otra parte, la etapa final de lavado y eliminación de catalizador presentó más problemas para los casos de estos dos catalizadores. Por estos motivos el KOH ha sido el catalizador elegido para llevar a cabo el bloque fundamental de esta experimentación.

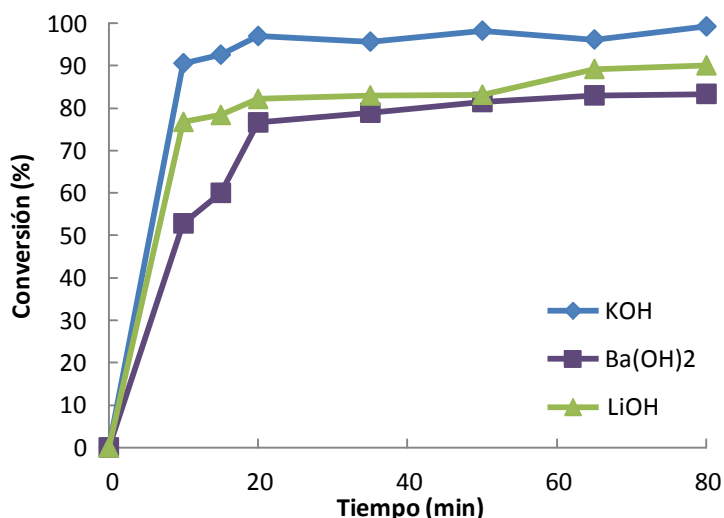


Figura 4.12 - Influencia del tipo de catalizador alcalino, en el rendimiento de biodiesel (0,7% catalizador, 12:1 MeOH:aceite, 100 °C)

El uso de KOH como catalizador, en comparación con otros catalizadores alcalinos, permite obtener altas conversiones y viscosidades de los ésteres metílicos más bajas, además de evitar la formación de jabones, con el aumento de la concentración de

catalizador [32]. Por su vez, Gryglewicz, ha mostrado que los metales alcalinos presentan una actividad catalítica superior a dos metales alcalinotérreos, en la síntesis de biodiesel a partir de aceite de colza [33].

B) Catalizadores ácidos

Como ha sido referido en la introducción, los catalizadores ácidos pueden ser una buena alternativa a los catalizadores alcalinos, una vez que los catalizadores ácidos no son afectados por la presencia de ácidos grasos libres en el aceite y pueden proporcionar un rendimiento muy alto en el proceso de transesterificación. Sin embargo, las velocidades de reacción son relativamente bajas, lo que requiere más de un día para completar la transesterificación cuando esta se lleva a cabo en condiciones ambientales. Un proceso práctico requiere un aumento en la velocidad de reacción. En consecuencia, son necesarias condiciones de operaciones muy severas, tales como una temperatura de reacción alta y una relación molar metanol:aceite alta [34].

El hecho de que los catalizadores ácidos catalicen la transesterificación de aceites vegetales, con una velocidad más lenta que los catalizadores básicos, puede ser explicado por los diferentes mecanismos por los cuales las dos reacciones transcurren. En la transesterificación catalizada por una base un fuerte ion nucleófilo, ion metóxido, es generado por la reacción de la base con el metanol. El metóxido fácilmente ataca al carbono del grupo carbonilo para formar un estado de transición tetraédrico que eventualmente lleva a la formación del producto. En la transesterificación catalizada por ácido, el grupo carbonilo tiene que ser activado antes del ataque nucleofílico por el metanol, que es un nucleófilo relativamente débil. Por lo tanto, mientras que dos horas pueden ser suficientes para lograr el 95-98% de conversión de los triglicéridos con un catalizador básico, la transesterificación con catalizadores ácidos puede requerir 48 horas de reacción para obtener una conversión comparable [35].

En las condiciones de reacción empleadas (condiciones sub-críticas), no hubo conversión en biodiesel con la utilización de ZnCl_2 como catalizador (experimento 48). Con los catalizadores AlCl_3 (experimento 49) y BF_3 (experimento 50) ha sido posible obtener el 16,8 y el 44,8% de conversión en biodiesel, respectivamente. Con el ácido p-toluensulfónico, debido a su fuerte acidez y carácter hidrofóbico, se obtuvieron conversiones más altas, alcanzándose el 95% de conversión con una concentración del 1,5% de catalizador. Debido a estas circunstancias, solamente se estudio la influencia de la concentración de catalizador en el caso del ácido p-toluensulfónico.

La figura 4.13 (experimentos 44 a 47) muestra la evolución de los porcentajes de ésteres metílicos producidos en los experimentos en los cuales se ha variado el porcentaje de ácido p-toluensulfónico, empleado como catalizador. Como se puede

observar, la conversión en biodiesel aumenta con la cantidad de catalizador, siendo posible obtener altas conversiones en biodiesel en sólo una hora de reacción.

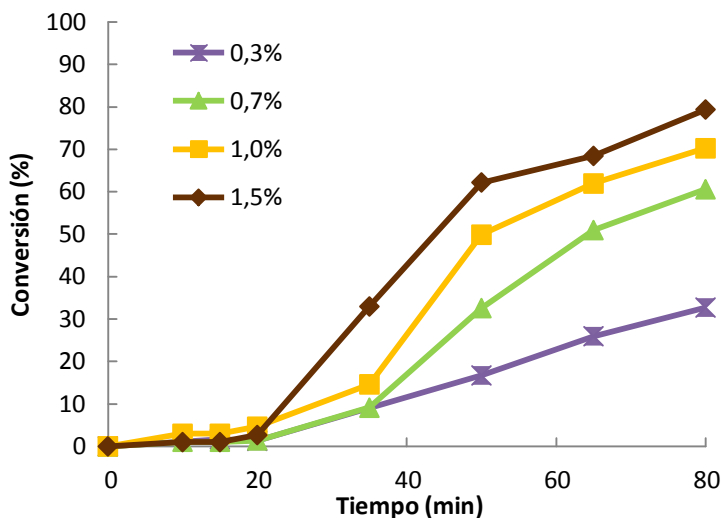


Figura 4.13 - Influencia de la concentración de ácido p-toluensulfónico, en el rendimiento de biodiesel (12:1 MeOH:aceite, 100 °C)

4.2.6. Influencia del n-hexano como co-solvente

Una vez que la transesterificación de aceites vegetales con metanol es un sistema de reacción de dos fases, la transferencia de masa entre las dos fases se convierte en un factor importante que afecta a la velocidad de reacción. Así, es necesario una vigorosa mezcla mecánica y/o calefacción para mejorar la transferencia de masa a través del límite entre las dos fases, lo que es un proceso de consumo de energía.

Varios autores han puesto de manifiesto que un sistema dos fases, metanol:aceite, se convierte en un sistema homogéneo por la adición de un co-solvente, lo que aumenta la tasa de transesterificación en el sistema con un catalizador alcalino [34, 36].

Considerando estas circunstancias, en este apartado, se investigó el uso de n-hexano como co-solvente. La figura 4.14 (experimentos 37, 51 a 53) muestra la evolución de los porcentajes de ésteres metílicos producidos en los experimentos en los cuales se ha variado la relación molar metanol:hexano. Además, en esta figura, a efectos comparativos, también se representan los resultados correspondientes al experimento 37, que se efectuó en las mismas condiciones que los otros tres, pero en ausencia de n-hexano.

Como se puede ver, todas las reacciones siguen el mismo tipo de curva, es decir, crecimiento y tendencia asintótica. Por otro lado, en todas las situaciones se parte de

una alta velocidad inicial (no se observa periodo de inducción), lo que incide en que en todas las condiciones la conversión máxima es alcanzada a tiempos muy breves de reacción. Sin embargo, la influencia del n-hexano no se ha sobrepuesto al efecto de las condiciones sub-críticas. Incluso se podría afirmar (si bien las diferencias son muy poco significativas) que la presencia del n-hexano es negativa, ya que la conversión final de equilibrio parece estar desfavorecida por la concentración del co-solvente. En consecuencia, las condiciones sub-críticas (altas temperaturas y presiones) parecen apantallar el teórico efecto positivo del co-solvente y su tendencia a homogeneizar el medio de reacción. El uso de un co-solvente, como ha mostrado Yin, parece ser más efectivo en condiciones súper-críticas y en la ausencia de catalizador [30].

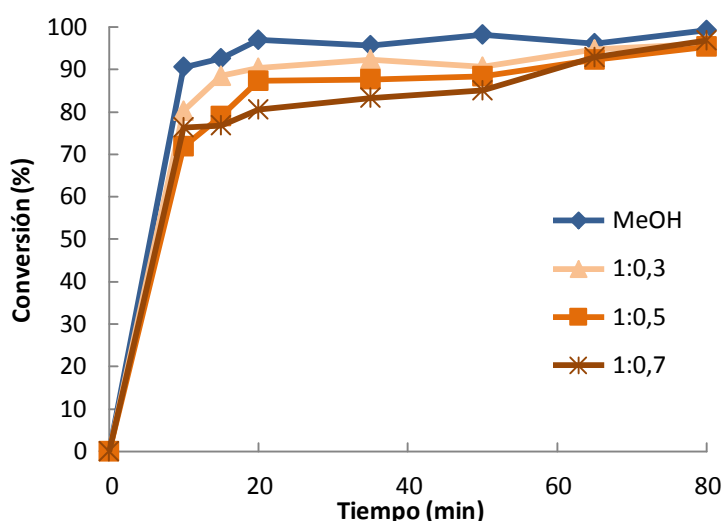


Figura 4.14 - Influencia de la relación molar MeOH:hexano, en el rendimiento de biodiesel (0,7% KOH, 12:1 MeOH:aceite, 100 °C)

4.2.7. Transesterificación de otros aceites

Aun cuando el bloque fundamental de experimentación en el presente estudio se ha efectuado con aceites de colza y ricino, también se llevaron a cabo otros experimentos utilizando como materia prima otros tipos de aceite. En la figura 4.15 (experimentos 29, 54 y 55) se comparan los resultados obtenidos empleando aceites de colza, soja y girasol.

Se puede observar que todos los aceites proporcionan elevados porcentajes de conversión en biodiesel. En este caso, bajo las condiciones experimentales empleadas, es el aceite de soja el que conduce a una mayor conversión. Sin embargo, para poder compararse efectivamente los tres aceites, sería necesario estudiar la influencia de cada variable, para cada materia prima. Obviamente, esto implicaría una experimentación terriblemente exhaustiva que supera los límites del presente estudio, en el cual, por razones de disponibilidad, se han empleado principalmente, como se ha

indicado, aceites de colza y ricino. Por otro lado estos dos aceites tienen poca o ninguna demanda como productos de alimentación, razón por la cual no entran en competencia entre producción de alimentos y producción de energía. En todo caso, la figura ratifica la aplicabilidad de la transesterificación en condiciones sub-críticas a diferentes tipos de triglicéridos, independientemente de las connotaciones económicas y sociales que rodean la producción agrícola de los mismos.

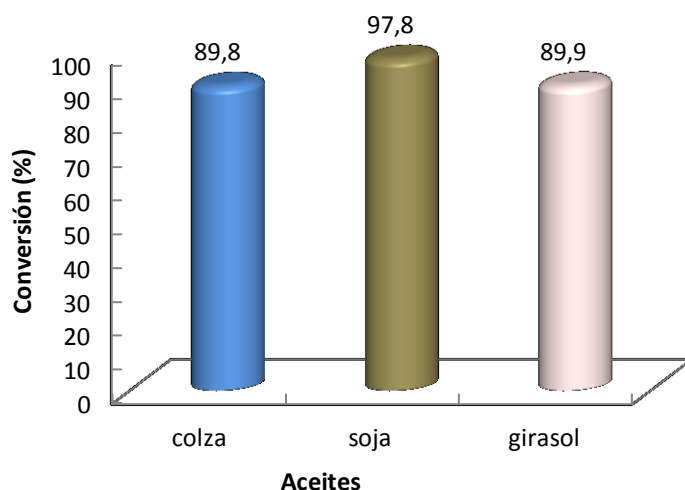


Figura 4.15 - Conversión de diferentes aceites, en condiciones sub-críticas (1% KOH, 24:1 MeOH:aceite, 150 °C)

4.2.8. Especificaciones de los combustibles

En la tabla 4.6 se muestran los valores obtenidos para algunas de las propiedades más importantes, determinadas para los experimentos de este apartado. Dichos valores se comparan con los especificados por la norma EN 14214.

En general, los valores de los parámetros para los experimentos donde el rendimiento fue bajo difieren de los valores obtenidos en los experimentos en que el rendimiento fue alto. Realmente, como norma general, podría afirmarse que los valores de los parámetros son función del grado de conversión de forma que éstos se aproximan a los establecidos por la norma EN 14214 a medida que el grado de conversión aumenta. También es resaltable que, los experimentos donde se empleó n-hexano como co-solvente, presentan valores de densidad y viscosidad (y otro parámetros) ligeramente inferiores a los obtenidos en otras series experimentales. Aun cuando no hay una explicación sencilla para este efecto, tal vez podría pensarse que el biodiesel final pueda contener pequeñas cantidades de co-solvente que, lógicamente, aminorarían los valores reseñados.

Tabla 4.6 - Valores de los parámetros analizados para los experimentos en condiciones sub-críticas

		Conversión, %	Densidad a 15°C, kg/m³	Viscosidad a 40°C, cSt	% de humedad	Índ. saponificación, mg/g	Índice de yodo, %	Índ. acidez, mgKOH/g
EN 14214		≥ 96,5	860-900	3,5-5,0	< 0,05		≤ 120	≤ 0,5
Experimentos	28	86,4	874,4	4,8	0,05	165,8	106,8	0,30
	29	89,8	864,8	4,7	0,09	166,9	107,8	0,37
	30	81,8	879,6	5,5	0,19	168,3	105,6	0,45
	31	97,7	870,8	4,6	0,05	162,2	108,0	0,41
	32	93,0	873,5	4,8	0,08	166,6	109,3	0,40
	33	75,3	881,4	6,0	0,07	163,3	109,4	0,39
	34	98,0	864,0	4,7	0,08	170,0	117,7	0,48
	35	94,0	870,4	4,7	0,04	167,9	119,9	0,39
	36	97,9	862,7	4,7	0,05	172,7	122,2	0,38
	37	99,9	871,1	4,5	0,05	174,9	116,7	0,48
	38	91,4	869,1	5,4	0,11	169,3	119,6	0,37
	39	39,8	891,4	16,1	0,21	164,7	113,9	0,54
	40	90,1	871,7	4,8	0,08	164,0	104,5	0,36
	41	21,3	901,6	24,3	0,12	165,9	111,0	1,32
	42	87,2	876,3	6,2	0,06	175,8	106,3	0,76
	43	95,5	875,2	4,8	0,07	181,4	113,5	0,76
	44	66,3	880,9	8,4	0,05	179,2	109,5	0,38
	45	81,5	873,3	6,6	0,05	170,4	116,3	0,37
	46	89,8	872,9	5,6	0,05	172,0	108,6	0,68
	47	95,0	869,1	5,0	0,04	172,5	112,8	0,84
	49	16,7	906,2	24,6	0,08	180,2	111,0	0,13
	50	44,8	892,1	13,6	0,07	180,2	109,5	0,18
	51	96,0	862,8	4,4	0,13	167,3	111,7	0,51
	52	95,6	859,6	4,1	0,10	172,3	112,9	0,38
	53	96,0	859,7	4,0	0,06	169,0	111,7	0,20
	54	97,8	871,7	4,4	N.D.	168,0	116,5	0,39
	55	89,9	876,2	4,7	N.D.	179,6	127,4	0,30

N.D.: No determinado

La conversión es muy variable y dependiente de las condiciones de reacción. En general presenta valores elevados, e incluso, en algunos experimentos, supera el valor mínimo establecido por la norma EN 14214. En todo caso, como se ha indicado, no siempre se alcanza el equilibrio final ya que las curvas de conversión suelen presentar una tendencia asintótica, pero creciente, con el tiempo de reacción. En consecuencia

es posible que prolongando los experimentos el tiempo suficiente, se llegasen a obtener conversiones más elevadas.

La densidad presenta valores entre 859,6 y 906,2 kg/m³, prácticamente dentro de los valores recomendados por la norma EN 14214. Como se puede observar en la tabla 4.6, la densidad se mantiene prácticamente constante debido, como ya ha sido referido, a que el metanol, el aceite y ésteres tienen una densidad muy similar. El valor obtenido para los experimentos 39 y 41 está justificado por el bajo rendimiento obtenido.

El valor requerido para la viscosidad, por la norma EN 14214, a una temperatura de 40 °C, está comprendido entre 3,5 y 5,0 cSt. La evolución que presenta este parámetro es similar al de otros, es decir, experimentos con porcentajes de conversión elevadas presentan valores de viscosidad más bajos. En consecuencia, la viscosidad, como las otras propiedades, se relaciona con el grado de conversión alcanzado. Nuevamente, como se puede observar en la tabla 4.6, para los experimentos de 39 y 41, los valores de viscosidad obtenidos son muy superiores al máximo permitido.

Los valores para el índice de saponificación oscilaron entre 162,2 y 181,4 mg de KOH por gramo de muestra. El índice de saponificación se relaciona con el peso molecular medio de la muestra, por lo que, el proceso de transesterificación no implica grandes cambios para este parámetro. La materia prima utilizada para la obtención del biodiesel influye fuertemente en este parámetro [37].

Los valores obtenidos para el índice de yodo, 104,5 – 112,2%, son inferiores al máximo indicado en la norma EN 14214, que es de 120%. Esta ligera dispersión puede ser debida a las distintas materias primas empleadas o a procesos de degradación y ataque a los dobles enlaces presentes en los ácidos que constituyen los triglicéridos iniciales. Debe tenerse en cuenta que, en principio, al menos teóricamente, los dobles enlaces no sufren transformaciones en el proceso de transesterificación. Así pues, el índice de yodo no debería sufrir cambios en relación con los valores presentados por la materia prima original. Solamente una mala purificación del producto final (que podría contener metanol, restos de catalizadores, co-solventes, agua, etc.) o un proceso de almacenamiento prolongado que diese lugar a ataques a los dobles enlaces por parte de radicales libres u otros fenómenos, podría alterar los valores iniciales del índice de yodo.

El índice de acidez, de la mayoría de las muestras, expresada en mg de KOH/g, está de acuerdo con el límite máximo establecido en la norma EN 14214 (0,5 mg KOH/g). Una vez más, en los experimentos (39 y 41), el valor está por encima del límite, lo que se explica por el bajo rendimiento logrado. Este hecho podría sugerir que, además del

proceso de transesterificación, también tenga lugar, en cierta medida, un proceso de esterificación de los ácidos libres presentes en el medio de reacción. Este proceso estaría minimizado en los experimentos 39 y 41 debido a las bajas concentraciones de catalizador empleadas, si bien, como es sabido, el proceso de esterificación está favorecido fundamentalmente por los catalizadores ácidos. En los experimentos que se utilizaron otros catalizadores alcalinos y, en algunos experimentos con ácido p-toluensulfónico, también se han obtenido valores más altos de acidez.

4.3. TRANSESTERIFICACIÓN CON CO-SOLVENTES

Como ha sido referido en la introducción, las fases de aceite y alcohol, en un sistema de transesterificación, son inmiscibles, así la transferencia de masa entre las dos fases se convierte en un factor importante que afecta a la velocidad de reacción. En este apartado se ha desarrollado un estudio empleando un co-solvente en el proceso de transesterificación. Además, como en los estudios anteriores, se han investigado las principales variables del proceso: el tipo y cantidad de catalizador, la relación molar metanol:aceite, la temperatura de reacción, y la velocidad de agitación. En este estudio, como variables específicas, también se ha estudiado la relación molar metanol:co-solvente y se han comparado diferentes co-solventes.

Una vez más, solo en algunos casos, ha sido posible presentar la evolución de las reacciones mediante la concentración de ésteres metílicos a lo largo del tiempo de reacción. Esto ha sido debido a la complejidad de las muestras intermedias de reacción, en las que hay que eliminar metanol, co-solvente y catalizador antes de proceder a su análisis. Obviamente, esta circunstancia conlleva una dificultad extra en el trabajo experimental que no siempre se ha podido soslayar.

4.3.1. Influencia de la relación molar metanol:aceite

La figura 4.16 muestra las conversiones obtenidas para los experimentos donde se ha variado la relación molar metanol:aceite (experimentos 56 a 58). Los resultados obtenidos en este estudio demuestran que cualquiera de las tres relaciones metanol:aceite estudiadas da lugar a una conversión elevada. Sin embargo, con la relación 9:1 es con la que se alcanza una mayor conversión.

Como ha sido ya referido, la relación metanol:aceite suele presentar un valor óptimo por encima del cual no se observa una mejora en la conversión. Sobrepasar este valor óptimo ocasiona gastos extras en la separación y recuperación del metanol sobrante y, por otra parte, puede dar lugar a una solubilización de la glicerina en la fase biodiesel, lo que dificulta la separación de la misma y altera el equilibrio final,

desplazando este hacia la izquierda, es decir, disminuyendo la conversión de equilibrio [38]. En el presente caso, como se ha indicado, la relación 9:1 parece ser la más adecuada.

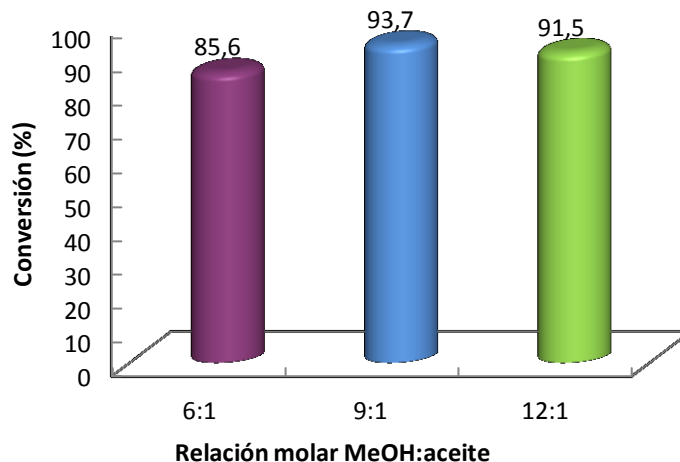


Figura 4.16 - Influencia de la relación molar MeOH:aceite, en el rendimiento de biodiesel (1,0% KOH, 1:1 MeOH:EDE, 30 °C, 700 rpm)

La utilización de un co-solvente, en la reacción de transesterificación, permite obtener conversiones en biodiesel más elevadas, para las mismas relaciones molares metanol:aceite [39].

4.3.2. Influencia de la cantidad de catalizador

En la figura 4.17, se muestra el porcentaje de ésteres metílicos alcanzado en los experimentos en los cuales se ha variado la cantidad de catalizador (experimentos 57, 59 y 60). A la vista de la misma se llega a la conclusión de que, con las concentraciones de catalizador estudiadas, es posible alcanzar porcentajes de conversión elevados. El porcentaje final más alto de ésteres metílicos, el 97,6%, corresponde al experimento realizado con un 0,7% de catalizador.

Comparando con métodos alcalinos convencionales, la cantidad de catalizador y la temperatura del proceso disminuyen. Efectivamente de acuerdo con los datos de bibliografía, para el aceite de colza se encuentra que para alcanzar una conversión del 96%, son necesarias las siguientes condiciones de reacción: 1% de KOH, 6:1 metanol:aceite, 65°C y dos horas de reacción [40]. Así pues, la utilización de éter di-etílico como co-solvente permite disminuir la concentración de catalizador hasta un 0,7% y la temperatura de reacción hasta 30 °C.

Ambos efectos son favorables desde un punto de vista económico y tecnológico, ya que abaratan los gastos de reactivos (catalizador) y el coste energético del proceso, al

poderse llevar este a temperatura ambiente, y además, favorecen la separación del catalizador de la mezcla final facilitando la purificación del biodiesel.

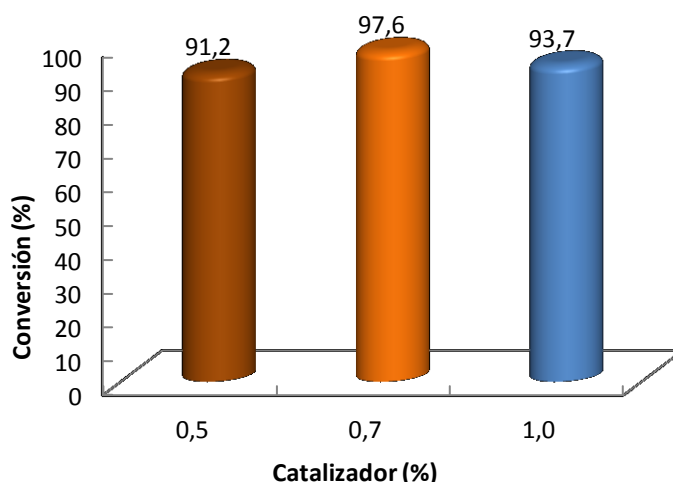


Figura 4.17 - Influencia de la cantidad de catalizador, en el rendimiento de biodiesel (9:1 MeOH:aceite, 1:1 MeOH:EDE, 30 °C, 700 rpm)

Todavía se observa una disminución en el valor de conversión alcanzado, cuando se aumenta el porcentaje de catalizador de 0,7% para 1,0%. Al aumentar la cantidad de catalizador, la suspensión (mezcla de catalizador y reactivos) se puede tornar demasiado viscosa dando lugar a un problema de mezcla y una demanda de mayor consumo de energía para una agitación adecuada. El aumento de la cantidad de catalizador también favorece la reacción de saponificación, disminuyendo el rendimiento en biodiesel [39].

4.3.3. Influencia de la relación molar metanol:co-solvente

Como ha sido puesto de manifiesto, la inmiscibilidad de las fases metanol y aceite en un sistema de transesterificación afecta a la transferencia de masa entre las dos fases y se convierte en un factor importante que afecta a la velocidad de reacción. Dado que la presencia de un co-solvente minimiza los anteriores efectos, en este trabajo, fueron realizados diversos experimentos a fin de estudiar la influencia de la relación molar metanol:EDE, en el rendimiento del biodiesel. Considerando los resultados de series precedentes, en todos los casos se empleó una concentración de catalizador de 0,7 %, una relación metanol:aceite 9:1 y una temperatura de 30 °C.

La figura 4.18 (experimentos 59, 62 a 64) muestra la influencia de la relación molar metanol:EDE sobre la conversión en biodiesel. Realmente, el efecto de esta variable, dentro del intervalo de variabilidad experimentado, es poco significativo. Las relaciones 1:0,5, 1:1 y 1:1,5 conducen a valores finales de conversión muy similares, si

bien, nominalmente, la relación 1:1 parece la óptima. Una adición excesiva de co-solvente en el sistema de reacción, también disminuye la tasa de transesterificación, debido a efectos de dilución de los reactivos y productos, lo que puede alterar la velocidad de reacción (tiempo necesario para alcanzar el equilibrio) y los valores finales de equilibrio ya que, por ejemplo, la presencia de una cantidad excesiva de glicerina en disolución podría desplazar la reacción hacia la izquierda disminuyendo, en consecuencia, la conversión final. En este sentido puede observarse como la relación metanol:EDE 1:2 conduce a un valor de conversión sensiblemente menor al resto de experimentos (93,9%).

Resultados semejantes fueran obtenidos por Mohammed-Dabo [41], en la transesterificación de aceite de jatrofa, empleando tetrahidrofurano como co-solvente.

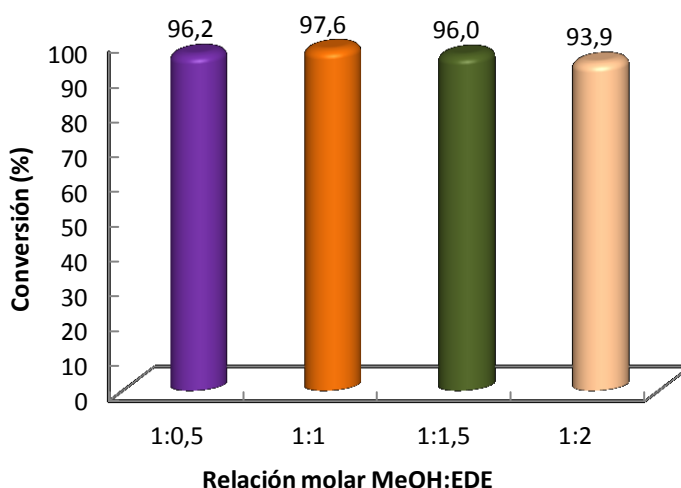


Figura 4.18 - Influencia de la relación molar MeOH:EDE, en el rendimiento de biodiesel (0,7% KOH, 9:1 MeOH:aceite, 30 °C, 700 rpm)

Como complemento a lo anterior, en la figura 4.19 se muestra la evolución de la conversión a lo largo del tiempo en experimentos efectuados en ausencia de co-solvente (experimento 61) y en presencia de co-solvente (experimento 59). Como se observa, la utilización de co-solvente favorece la reacción desde un punto de vista cinético y permite obtener una conversión de equilibrio sensiblemente mayor.

Efectivamente, en ambas situaciones la reacción parte con una alta velocidad inicial, que permite alcanzar a los 30 minutos conversiones próximas al equilibrio. Sin embargo dos claros efectos son observables. En primer lugar, la curva correspondiente a la reacción efectuada en ausencia de co-solvente presenta un periodo de inducción inicial que da lugar a una “recta” de menor pendiente (menor velocidad de reacción) que la curva correspondiente a la reacción efectuada con co-solvente. En segundo

lugar, la zona asintótica de ambas curvas presenta un mayor valor de conversión en el segundo caso, es decir, en la reacción efectuada en presencia de co-solvente. En consecuencia, además de lo anteriormente indicado en relación con la temperatura y concentración de catalizador, se puede afirmar que el co-solvente favorece la reacción cinéticamente y también origina mayor conversión de equilibrio que en las reacciones efectuadas en ausencia del mismo.

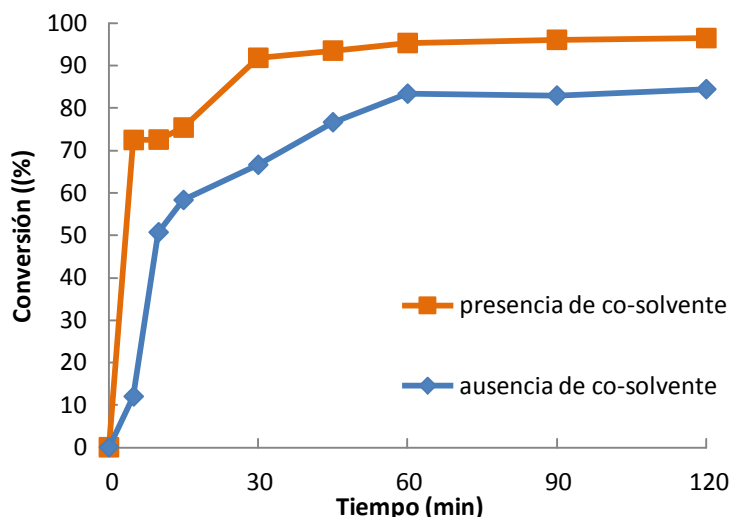


Figura 4.19 - Influencia de la presencia de co-solvente, en el rendimiento de biodiesel (0,7% KOH, 9:1 MeOH:aceite, 30 °C, 700 rpm)

4.3.4. Influencia de la velocidad de agitación

Clásicamente, para un sistema aceite:metanol, la agitación es muy importante en la reacción de transesterificación, porque los aceites son inmiscibles en la solución hidróxido de potasio-metanol. Efectivamente, en la reacción de transesterificación, los reactivos inicialmente forman un sistema líquido de dos fases. En estas condiciones, la reacción es controlada por la difusión y las difusiones pobres entre las fases originan velocidades de reacción lentas. Los ésteres metílicos formados actúan como un solvente común para los reactivos y se forma un sistema de una sola fase. El efecto de la agitación es más importante en el inicio de la reacción. Cuando se establece el sistema de una fase, la agitación apenas sirve para garantizar la homogeneidad de la temperatura. En este estudio, la presencia de co-solvente contribuye a que la región de crecimiento lento (inicio de reacción) no sea duradera. Así pues, es previsible que la influencia de la velocidad de agitación en un sistema aceite:metanol:co-solvente, sea menos importante que en un sistema aceite:metanol, ya que en el primer caso se tiene un sistema monofásico desde el principio de la reacción mientras que en el segundo caso se tiene un sistema bifásico que perdura durante un tiempo significativo. Efectivamente, como se puede observar en la figura 4.20 (experimentos 59, 65 a 67), la influencia de la velocidad de agitación no origina variación en la conversión de la

reacción, y todo ello a pesar de que el intervalo de variabilidad se movió entre 500 rpm y 1.100 rpm. En consecuencia, las anteriores observaciones pueden considerarse válidas. En atención a estos resultados toda la experimentación se llevo a cabo con una velocidad de agitación de 700 rpm que es un valor intermedio entre los ensayados.

Los resultados obtenidos confirman que la utilización de un co-solvente en la reacción de transesterificación, tornan el sistema de dos fases inmiscibles en una emulsión homogénea [42].

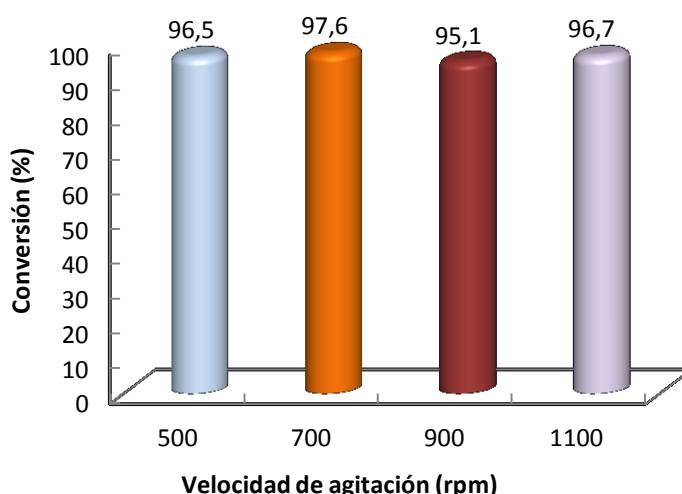


Figura 4.20 - Influencia de la velocidad de agitación, en el rendimiento de biodiesel (0,7% KOH, 9:1 MeOH:aceite, 1:1 MeOH:EDE, 30 °C)

4.3.5. Influencia de la temperatura de reacción

Para estudiar la influencia de la temperatura de reacción se llevaron a cabo varios experimentos (59, 68 a 71) con valores de la misma comprendidos entre 20 y 40 °C. Es decir, en todos los casos se emplearon temperaturas muy por debajo de la correspondiente al punto de ebullición del metanol (64,7 °C). Como puede observarse en la figura 4.21, en todos los casos se obtuvieron altas conversiones de. Por ejemplo, en el experimento llevado a cabo a temperatura ambiente (20 °C) se obtuvo un rendimiento del 96,3%. Esta circunstancia, desde el punto de vista económico, permite la reducción de los costes del proceso. Además, para el rango de temperatura estudiado, no hubo grandes diferencias en el rendimiento de biodiesel, ya que las conversiones finales obtenidas oscilan en torno al 1%, observándose apenas una ligera disminución con el aumento de la temperatura por encima de los 30 °C. Este facto puede resultar de que, a una temperatura de reacción de 40 °C, se está trabajando por encima del punto de ebullición del éter di-etílico (34-35 °C), pudiendo haber alguna pérdida por volatilización. Así pues, para un tiempo de reacción de 120 min el proceso

puede llevarse a cabo a temperatura ambiente minimizando, como se ha indicado, los gastos energéticos, ya que el aporte externo de energía es innecesario.

Como ya ha sido referido la temperatura influencia claramente la reacción y el rendimiento obtenido, en procesos de transesterificación convencionales, una vez que a temperaturas de reacción elevadas la viscosidad de los aceites puede disminuir. Sin embargo a temperatura de reacción por encima del valor óptimo, el rendimiento en biodiesel puede disminuir pelo favorecimiento de la reacción de saponificación [21, 23].

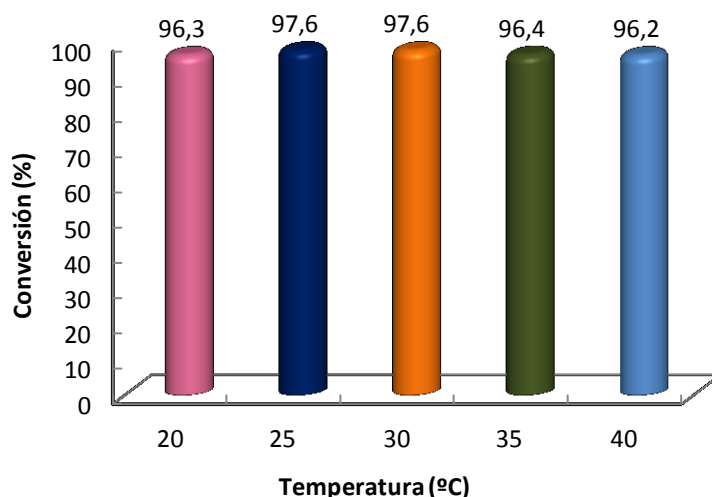


Figura 4.21 - Influencia de la temperatura de reacción, en el rendimiento de biodiesel (0,7% KOH, 9:1 MeOH:aceite, 1:1 MeOH:EDE, 700 rpm)

4.3.6. Reacción de transesterificación empleando otros catalizadores

Como complemento a los experimentos llevados a cabo, se ha estudiado la utilización de otros catalizadores. Como catalizadores alcalinos, además de KOH, se utilizaron $\text{Ba}(\text{OH})_2$ y LiOH . Como catalizadores ácidos se utilizaron AlCl_3 , ZnCl_2 , BF_3 y ácido p-toluensulfónico. Las condiciones de reacción establecidas para esta serie experimental, en lo que se refiere a las variables de operación, fueron las determinadas como óptimas en el estudio de influencia de variables. Así pues, se empleo un 0,7% en peso de catalizador, una relación aceite:metanol de 9:1, una relación metanol:EDE de 1:1, una temperatura de 30 °C, una velocidad de agitación de 700 rpm y, al igual que en series precedentes, el tiempo total de reacción se estableció en 120 min.

Para el caso de catalizadores ácidos, bajo las citadas condiciones de reacción, no se observó conversión alguna hacia la formación de biodiesel (experimentos 74 a 77). Así pues, ni los ácidos de Lewis, ni el ácido p-toluensulfónico pueden clasificarse como catalizadores adecuados para el proceso de transesterificación en las condiciones de

reacción relativamente suaves que se han empleado. La bibliografía muestra que en el caso del ácido p-toluensulfónico son necesarias condiciones más drásticas de reacción. Efectivamente, Guan, en un trabajo publicado con anterioridad [34], ha logrado la transesterificación del aceite de maíz, empleando un 4% de ácido p-toluensulfónico en presencia de éter di-etílico, pero utilizando una temperatura de reacción de 80°C y un reactor a presión que operaba a 500 kPa. Por su parte, Nestor [35] ha logrado la transesterificación del aceite de canola, empleando 5% de AlCl_3 en presencia de tetrahidrofurano, pero ha utilizado una temperatura de reacción de 110°C, una relación molar metanol:aceite de 24:1 y 18h de reacción. En nuestro caso, dados los resultados obtenidos con KOH, no se ha considerado oportuno extender la investigación con catalizadores ácidos en condiciones de reacción similares a las de los trabajos de Guan y de Nestor.

Con los catalizadores alcalinos (experimentos 59, 72 y 73), tal como se muestra en la figura 4.22, se obtuvieron altas conversiones: el 96,8% con hidróxido de litio y el 76,9% de hidróxido de bario. Sin embargo, en el caso de estos dos últimos catalizadores, el proceso de purificación del biodiesel fue lento y difícil. En consecuencia, la utilización de estos catalizadores en presencia de co-solventes (EDE) no parece mejorar los resultados obtenidos con KOH. En consecuencia, tampoco se consideró procedente continuar la experimentación ampliando el rango de variabilidad a otros catalizadores o a concentraciones de los mismos.

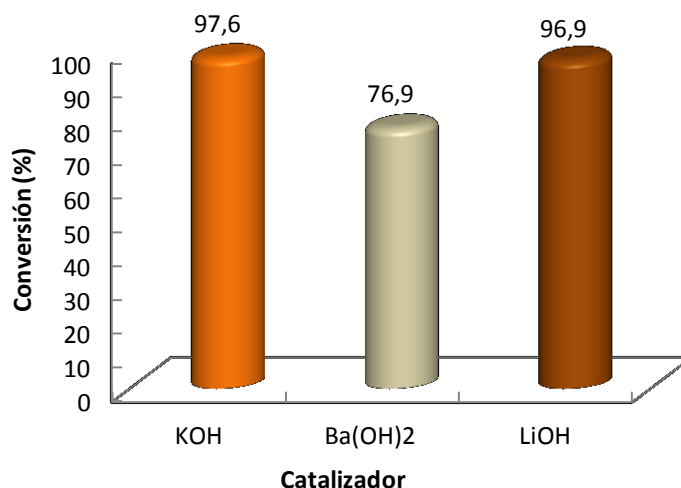


Figura 4.22 - Influencia del catalizador, en el rendimiento de biodiesel (0,7% catalizador, 9:1 MeOH:aceite, 1:1 MeOH:EDE, 700 rpm, 30 °C)

4.3.7. Influencia del tipo de co-solvente

Para un estudio más completo, fueron evaluados otros compuestos como co-solventes (experimentos 59, 78 a 82). Algunos de estos compuestos son referenciados frecuentemente en la bibliografía [36, 43]. La figura 4.23 muestra los resultados

obtenidos, como se puede observar, casi todos los compuestos estudiados permiten obtener conversiones superiores al 90%, con la excepción del éter di-butílico. En este sentido debe aclararse que después de las etapas de purificación, algunos de los productos finales obtenidos (experimentos 78, 79 y 80) presentaban un fuerte olor a los co-solventes usados en la prueba. Así pues, debe contemplarse la posibilidad de que los restos del co-solvente diluyan el producto final y con ello enmascaren el verdadero valor de la conversión. Por otra parte, como se muestra en la tabla 2.3, el punto de ebullición de los compuestos estudiados se encuentra dentro de un rango de temperatura muy grande. El éter *tert*-butilmetílico (EtBM), el éter di-isopropílico, el tetrahidrofurano (THF) y la acetona tienen valores de punto de ebullición relativamente cerca del punto de ebullición del metanol, lo que permite eliminarlos al mismo tiempo, pero no permite su reutilización. El éter di-butílico tiene un alto punto de ebullición, lo que dificulta su eliminación, haciendo el proceso más caro. El éter di-etílico (EDE) tiene un punto de ebullición bajo, lo que permite, por un lado, su rápida eliminación, y por otro lado puede permitir su reutilización, ya que su punto de ebullición es mucho más bajo que el un punto de ebullición del metanol. Por estas razones, y considerando además que en el caso del EDE se obtenían, junto con el EtBM y el THF, las máximas conversiones, ha sido este producto el que mayoritariamente se ha utilizado como co-solvente y con el que se han realizado la mayor parte de los experimentos de estas series experimentales.

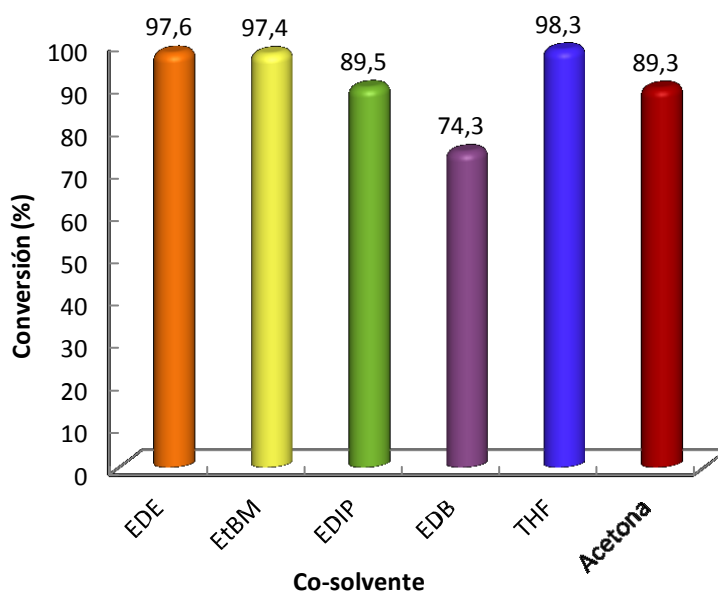


Figura 4.23 - Influencia del co-solvente, en el rendimiento de biodiesel (0,7% KOH, 9:1 MeOH:aceite, 1:1 MeOH:co-solvente, 700 rpm, 30 °C)

4.3.8. Especificaciones de los combustibles

La tabla 4.7 muestra el rendimiento en ésteres metílicos, la densidad y la viscosidad del producto final obtenido en cada experimento. Por otra parte, la tabla 4.8 muestra la influencia de las variables de operación sobre otros parámetros de caracterización del biodiesel. Estos parámetros solo fue posible obtenerlos en algunos de los experimentos realizados en este estudio. Dichos valores se comparan con los especificados por la norma EN 14214.

Tabla 4.7 - Conversión, densidad y viscosidad para los experimentos efectuados empleando co-solventes

		Conversión, %	Densidad a 15°C, kg/m ³	Viscosidad a 40°C, cSt
EN 14214		≥ 96,5	860-900	3,5-5,0
Experimentos	56	91,5	874,3	4,8
	57	93,7	875,1	4,6
	58	87,6	873,2	5,0
	59	97,6	868,6	4,5
	60	91,2	874,7	5,0
	61	89,8	873,6	5,1
	62	96,2	868,6	4,6
	63	96,0	872,9	4,8
	64	93,9	867,8	4,9
	65	96,5	869,3	4,6
	66	95,1	877,0	4,6
	67	96,7	874,7	4,6
	68	96,2	876,4	4,6
	69	96,4	867,6	4,6
	70	97,6	871,0	4,9
	71	96,2	870,7	4,8
	72	76,8	879,4	6,7
	73	96,8	870,8	4,7
	78	97,5	869,0	4,6
	79	89,5	871,8	5,0
	80	74,3	844,6	3,0
	81	98,3	862,3	4,6
	82	89,3	870,3	4,8

Como particularidad debe indicarse que el biodiesel obtenido en el experimento 80 presenta valores anormalmente bajos para los parámetros analizados, entre otros, una densidad y viscosidad menor a los límites establecidos por la norma a pesar de que la conversión fue realmente baja. La razón de este hecho puede estar relacionada con el co-solvente empleado y más concretamente con su eliminación incompleta.

Efectivamente, en este experimento se empleó como co-solvente el EDB, que, como se ha comentado en el apartado anterior tiene un alto punto de ebullición que dificulta extraordinariamente su adecuada eliminación. La viscosidad de misturas de biodiesel con co-solventes disminuí con el aumento de la concentración de co-solvente en la mezcla [36].

Para el resto de los experimentos, los valores de densidad y viscosidad (con la excepción del experimento 72) se mantienen dentro de los límites establecidos por la norma. Por otra parte, la conversión está muy próxima, e incluso supera en muchas ocasiones el valor mínimo de 96,5 % que establece la especificación europea.

Por otro lado, en relación con la tabla 4.8, puede observarse que en la mayoría de los experimentos el contenido de agua (%) es superior al valor indicado por la norma. Obviamente, los valores de humedad son en cierto modo circunstanciales y pueden ser debido a una eliminación incompleta del agua de lavado o a condiciones inadecuadas de almacenamiento.

Los valores para el índice de saponificación variaron entre 167,5 y 183,8 mg de KOH por gramo de muestra. Como ya ha sido referido, el índice de saponificación se relaciona con el peso molecular medio de la muestra que, en una reacción de transesterificación, no cambia de manera significativa. Nuevamente, las oscilaciones observadas pueden ser debidas a la presencia, en mayor o menor grado, de restos de co-solvente en el biodiesel final elaborado en cada experimento. En este sentido, nuevamente es llamativo el pequeño índice de saponificación que se observa en el experimento 80. Los argumentos anteriormente expuestos para este experimento pueden hacerse extensivos a esta nueva particularidad.

En este estudio, los valores del índice de yodo (con la excepción del experimento 80) oscilaron entre el 106,8 y el 119,0%. Esta dispersión se puede atribuir a la heterogeneidad de las muestras y a la dilución de éstas en metanol y/o co-solvente. No obstante, en todos los casos, los valores de índice de yodo obtenidos fueron inferiores al valor máximo presentado en la norma EN 14214, que es de 120.

El índice de acidez, expresado en mg de KOH por g de la muestra, está de acuerdo con el límite máximo dado en la norma EN 14214 (0,5 mg KOH / g), a excepción del biodiesel correspondiente a los experimentos 72 y 80. En estos experimentos, el valor está por encima del límite, lo que se explica por el bajo rendimiento logrado y su posible relación, como se ha apuntado con anterioridad, con la extensión de las reacciones de esterificación.

En la norma EN 14214, el valor del POFF no se especifica, puesto que es diferente en cada país, de todo o modo los valores obtenidos se encuentran dentro de los valores de la legislación española y portuguesa.

El punto de inflamación, para todas las muestras de biodiesel, está comprendido entre 167,8 y 192,0 °C, muy por encima del valor mínimo indicado en la norma EN 14214. La norma EN 14214 no establece un valor para el punto de combustión. Los valores obtenidos en las muestras de biodiesel son por encima de 185 °C. En comparación con el diesel nº 2, cuyo valores típicos de punto de ignición y de combustión son 85 y 95 °C, respectivamente [7]. Naturalmente, como ha sido indicado repetidamente, estos valores confieren al biodiesel una mayor seguridad de manejo y almacenamiento respecto al diesel mineral.

Finalmente, como se puede observar en la tabla 4.8, los valores de índice de cetano son muy similares y oscilaron desde 38,1 hasta 45,8. Las normas EN 14214 y EN 590 especifican que el número de cetano debe tener un valor mínimo de 51, no existiendo una relación cuantitativa entre el índice de cetano y el número de cetano.

Tabla 4.8 – Otros parámetros de caracterización del biodiesel, para el estudio de co-solventes

		% de humedad	Índ. saponificación, mg/g	Índ. yodo, %	Índ. acidez, mg/g	POFF, °C	Punto de inflamación, °C	Punto de combustión, °C	Índice de cetano
EN 14214		≤ 0,05		≤ 120	≤ 0,5		≥ 120		≥ 51*
Experimentos	59	0,07	174,4	111,9	0,23	-2	178	192	41,3
	61	0,07	170,3	119	0,13	-4	187	195	44
	72	0,13	180,7	106,8	0,75	-1	184	194	N.D.
	73	0,09	183,8	112,3	0,2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	78	0,04	168	114,6	0,21	-1	183	193	38,1
	79	0,05	168,4	111,6	0,19	-2	192	178	44,4
	80	0,08	127,7	91,8	0,69	-3	N.D.	65	N.D.
	81	0,07	167,5	115,3	0,34	-2	168	185	45,8
	82	0,06	175	118,4	0,27	-1	182	191	N.D.

N.D.: No determinado; * Referente al número de cetano

4.4. TRANSESTERIFICACIÓN EMPLEANDO UN BAÑO DE ULTRASONIDO

Se sabe que el campo ultrasónico produce efectos químicos y físicos únicos que surgen a partir del colapso de las burbujas de cavitación. Una radiación de baja frecuencia ultrasónica puede ser utilizada para producir emulsiones de líquidos inmiscibles y podrá ser útil para la transesterificación de triglicéridos con alcohol [44].

El ultrasonido en procesos químicos mejora tanto la transferencia de masa y las reacciones químicas, ofreciendo la posibilidad de tiempos de reacción más cortos, reactivos más baratos y condiciones físicas menos extremas [45].

En este apartado, se ha pretendido estudiar la aplicación de la irradiación de ultrasonidos en la reacción de transesterificación de aceites vegetales con metanol. Se ha utilizado aceite de ricino después de haberse realizado diversos experimentos, con aceite de colza, en los cuales la conversión alcanzada ha sido muy baja.

Las reacciones que se presentan en este estudio se realizaron con una temperatura inicial (baño y aceite) de 20 °C y sin control de temperatura. Se observó, durante la experimentación, que la temperatura de la mezcla de reacción aumentaba, entre 10-15 °C, y la temperatura del baño aumentaba alrededor de 5-10 °C, como consecuencia de la radiación de ultrasonido. Además, se realizaron algunos experimentos con una temperatura inicial más alta (40 °C) y se verificó que la conversión disminuye. Un aumento en la temperatura de reacción mejora la solubilidad del metanol en la otra fase, lo que aumenta el grado de conversión al principio, pero la extensión de los efectos de cavitación es amortiguada a temperaturas de funcionamiento más altas [46].

4.4.1. Influencia de la frecuencia del ultrasonido

La figura 4.24 (experimentos 83 y 84) muestra la influencia de la frecuencia del baño de ultrasonido en la conversión en biodiesel. Se puede observar que a 45 kHz, el periodo de inducción es más pequeño y la reacción se completa más rápidamente que a 25 kHz. Sin embargo, el rendimiento final fue similar para ambas frecuencias. También se realizaron otros dos experimentos (85 y 86), en las mismas condiciones pero con 90 minutos de reacción. Nuevamente (ver tabla 4.11) puede comprobarse que los resultados obtenidos son ligeramente mejores a una frecuencia de 45 kHz.

La frecuencia de las ondas ultrasónicas afecta el tamaño crítico de la burbuja. Un aumento en la frecuencia conduce a una disminución en el volumen y en el tiempo de la implosión de la burbuja de cavitación. Las frecuencias más altas producen pequeñas burbujas de cavitación con mayores relaciones superficie/volumen, dando lugar a un aumento de las actividades de transporte a través de la interface de la burbuja. El efecto neto es producir un mayor aumento de la emulsión y de la conversión en biodiesel [47]. Es decir, disminuye el periodo de inducción y con ello el tiempo necesario para que la velocidad de reacción alcance valores máximos.

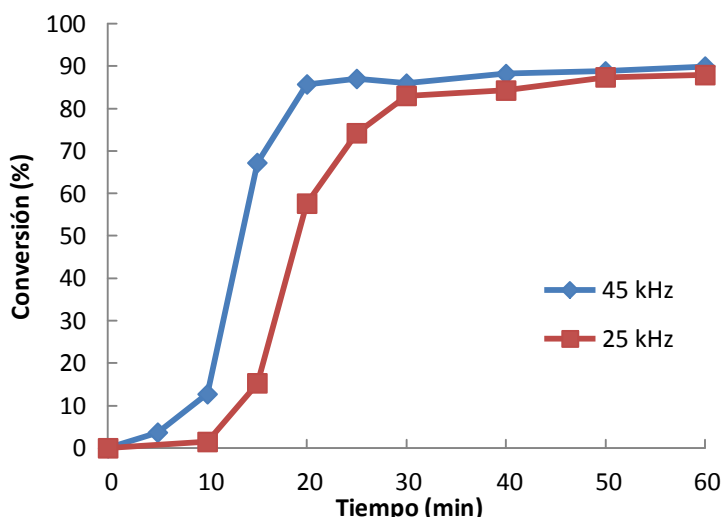


Figura 4.24 - Influencia de la frecuencia, en el rendimiento de biodiesel (100% potencia, 1,0% KOH, 6:1 MeOH:aceite)

4.4.2. Influencia de la cantidad de catalizador

El efecto de la concentración de hidróxido de potasio, en la transesterificación del aceite de ricino, se ha investigado variando la concentración desde 0,3% hasta 1,0% en peso. Se han utilizado las dos frecuencias del baño, aunque sólo se ha determinado la evolución de las reacciones para la frecuencia de 45 kHz. Los resultados obtenidos, empleando la frecuencia de 45 kHz, se han representado en la figura 4.25 (experimentos 87 a 90). Se puede observar que un aumento de la concentración del catalizador desde 0,3% hasta 0,7% origina un aumento significativo de la conversión. Efectivamente, una cantidad insuficiente de KOH da lugar a una conversión incompleta de los triglicéridos en ésteres metílicos. Sin embargo, por encima de una concentración de catalizador del 0,7%, no hay un grado significativo de la conversión de la reacción, pero sí un importante aumento de la velocidad de reacción con la consiguiente disminución del periodo de inducción. Independientemente de posibles reacciones secundarias, como la reacción de saponificación, que ocurre simultáneamente con la transesterificación, puede decirse que el catalizador se comporta de manera adecuada y positiva. A pequeñas concentraciones, la competencia de la reacción de saponificación puede ser significativa, alterando la velocidad de reacción y la conversión final ya que la reacción de transesterificación necesitaría mayor tiempo para llegar al equilibrio al tener poco catalizador disponible. A altas concentraciones la anterior competencia no es importante y la reacción progresa adecuadamente aminorando el periodo de inducción y llegando antes a la situación de equilibrio.

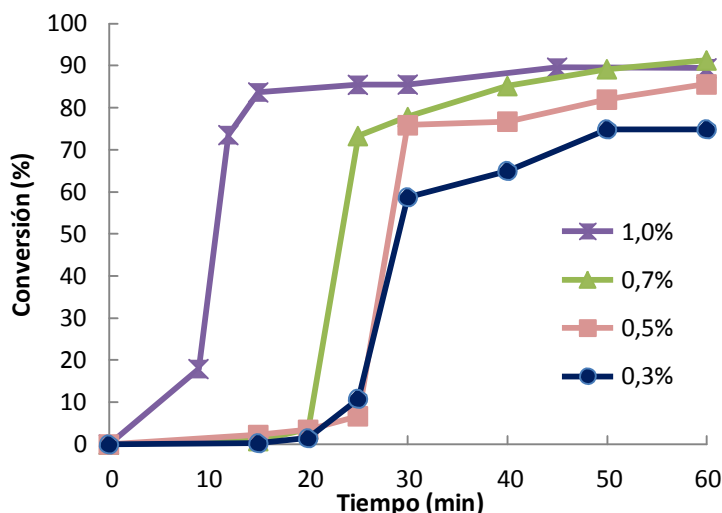


Figura 4.25 - Influencia de la cantidad de catalizador sobre la conversión en biodiesel a 45 kHz (80%, 6:1 MeOH:aceite, 60 min)

Como complemento a lo anterior, en la figura es posible ver dos zonas. En la primera, que puede extenderse hasta 20-25 minutos, se ve una influencia positiva de la cantidad de catalizador en la tasa de formación de los ésteres metílicos. De hecho, cuando la cantidad de catalizador es más grande, se alcanza el pico de producción más rápidamente, es decir, la zona asintótica de la curva. Por lo tanto, en el experimento con el 1,0% (experimento 87) se alcanza el máximo en sólo 15 minutos, mientras que, en el experimento llevado a cabo con el 0,3% (experimento 90), este máximo no se alcanza hasta 50 min. La segunda zona de la curva (la asíntota) es muy similar en todos los casos. También se observa un aumento del período de inducción a medida que el porcentaje de catalizador es más bajo.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos, el resto de los experimentos se realizaron con una concentración de catalizador del 0,7%, ya que si bien en el experimento catalizado con 1% la velocidad de reacción es más alta, también es notorio que la conversión final al cabo de 60 min de reacción es la misma en ambos experimentos. Esto se traduce en un ahorro de catalizador, lo cual es positivo desde el punto de vista económico, y también facilita la obtención del producto final al minimizar los lavados de eliminación y/o recuperación del catalizador, lo cual es positivo desde punto de vista técnico y ambiental.

Independientemente de lo anterior, al aumentar la cantidad de catalizador, se pueden formar emulsiones en la etapa de lavado, lo que dificulta la depuración. Durante el lavado, la presencia de jabón, en la fase de ésteres, tiene tendencia a acumularse en la zona interfacial entre los líquidos. Debido a su estructura (un extremo hidrofílico y una cadena hidrófoba larga) las moléculas de jabón son orientadas perpendicularmente a la región interfacial entre las dos fases inmiscibles:

agua y ésteres. Las moléculas de jabón se acumulan dentro de las moléculas de ésteres y de agua formando la emulsión, lo que hace difícil la separación [48].

En la tabla 4.9, se muestran los resultados obtenidos para la conversión final en biodiesel, de los experimentos llevados a cabo variando el porcentaje de catalizador, pero a una frecuencia de 25 kHz (experimentos 92 a 95). Tal como ha acontecido a 45 kHz, no se observa una variación muy significativa en los resultados finales, excepto en el experimento 95 (el efectuado con 0,3% de catalizador), donde se obtuvo una conversión más elevada a 25 kHz de que a 45 kHz.

Tabla 4.9 - Influencia de la cantidad de catalizador sobre la conversión en biodiesel a 25 kHz (80%, 6:1 MeOH:aceite, 60 min)

% KOH	Conversión (%)
1,0	91,3
0,7	91,9
0,5	89,4
0,3	85,1

4.4.3. Influencia de la potencia del ultrasonido

Cuando la intensidad (es decir, potencia del ultrasonido/área de irradiación) se incrementa, aumenta la amplitud acústica y se produce un colapso súbito de la burbuja de cavitación. Cuanto más fuerte es el colapso de la burbuja de cavitación, mejor es la micromezcla en el límite de fase, es decir, entre las fases del aceite y metanol. Esto se traduce en la formación de una emulsión más fina y, por tanto, de un mayor coeficiente de transferencia de masa, lo que, obviamente, favorece la formación de biodiesel [47].

La optimización de la cantidad de energía suministrada a la mezcla de reacción permite obtener tasas más altas de formación de biodiesel y rendimientos máximos, al más bajo input de energía posible, lo que reduce el coste de producción de biodiesel. En consecuencia, es muy importante hacer una optimización de este parámetro, para lo cual se ha estudiado el efecto de la potencia del baño de ultrasonido en la formación de biodiesel. En este caso, la frecuencia elegida fue de 45 kHz. Los resultados se muestran en la figura 4.26 (experimentos 88, 96 a 98). Puede observarse que utilizando la energía más baja (el 40%) no se produce progresión en la conversión de la reacción, aun cuando, tal como se expone en las tablas de resultados, la conversión final fue realmente del 35%. Este hecho puede estar relacionado con la dificultad experimental para tomar muestras homogéneas en la mezcla de reacción bajo las condiciones experimentales empleadas. En todo caso, es claro que la potencia aplicada es muy baja e insuficiente para lograr una micromezcla efectiva y, con ello, un elevado

coeficiente de transferencia de materia. Así pues, en estas condiciones la reacción transcurre con escasa velocidad. Cuando la potencia se incrementa, el grado de conversión también aumenta. Efectivamente, las diferencias entre los experimentos efectuados al 40 y al 60% son extraordinariamente significativas. Cuando superamos el valor del 60% no hay diferencias significativas en la conversión final, aunque si las hay en la velocidad del proceso, que claramente está favorecida por la potencia aplicada. Finalmente, en los dos últimos experimentos (80 y 100% de potencia) las curvas conversión/tiempo se solapan presentando ambas un comportamiento paralelo. Esto se puede atribuir al hecho de que a niveles de potencia más alta se suele observar un efecto de amortiguación, lo que se traduce en una disminución de la transferencia de la energía en el sistema y, por lo tanto, en una menor actividad de cavitación [46].

Al comienzo de la reacción, hay una zona interfacial disponible, muy baja, para que la reacción ocurra (sistema heterogéneo). Por lo tanto, la velocidad de la reacción es muy baja, y las curvas son inicialmente planas, con períodos de inducción muy prolongados en algunos casos. A medida que aumenta el tiempo, la cantidad y el grado de formación de la emulsión varía debido a la cavitación ultrasónica, lo que resulta en un aumento mayor en la zona interfacial, para la transferencia de masa. Este incremento, en la área interfacial, provoca lógicamente un correspondiente aumento de la tasa de formación del biodiesel. Al final, cuando las conversiones alcanzadas son muy significativas, la curva prácticamente se aplan ya que la reacción se acerca a la condición de equilibrio.

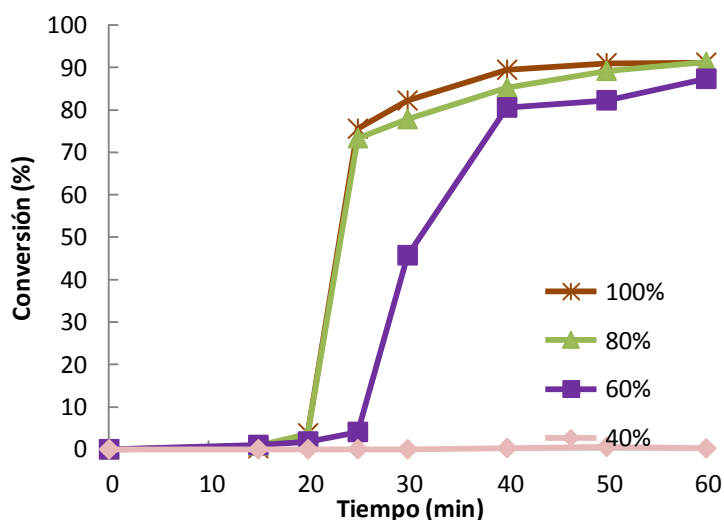


Figura 4.26 - Influencia de la potencia sobre la conversión en biodiesel (45 kHz, 0,7% KOH, 6:1 MeOH:aceite, 60 min)

En la tabla 4.10 se muestran los resultados de conversión final para otros experimentos en los que también se varió la potencia aplicada. En este caso las condiciones experimentales restantes fueron ligeramente diferentes a las del anterior

bloque experimental. Efectivamente en este caso se utilizó una concentración de catalizador del 1% y el tiempo total de reacción fue de 90 min (experimentos 85, 91, 99 y 100). También en este estudio se obtuvo una conversión máxima para una potencia del 80%, aunque para los otros experimentos se ha alcanzado igualmente porcentajes de conversión elevados. Es evidente que en este caso, el efecto de la potencia aplicada queda amortiguado por el tiempo de reacción, ya que si éste es suficientemente elevado el sistema alcanzará finalmente la situación de equilibrio, la cual, en principio, es una función exclusiva de la temperatura.

Tabla 4.10 - Influencia de la potencia sobre la conversión en biodiesel (45 kHz, 1,0% KOH, 6:1 MeOH:aceite, 90 min)

Potencia (%)	Conversión (%)
100	89,9
80	92,1
50	88,5
30	85,0

4.4.4. Influencia de la relación molar metanol:aceite

Para estudiar el efecto de la cantidad de alcohol en el rendimiento de la transesterificación, se llevaron a cabo experimentos con relaciones molares metanol:aceite comprendidas en el rango de 3:1 a 12:1 (experimentos 88, 101 a 103). La figura 4.27 muestra los cambios en el porcentaje de ésteres metílicos formados con las diferentes relaciones molares empleadas. Se puede observar que, con el aumento de la relación molar metanol:aceite de 3:1 a 9:1, el rendimiento en ésteres metílicos aumenta, del 54% al 92%. Sin embargo, los rendimientos se redujeron levemente cuando la relación molar metanol:aceite fue mayor que 9:1. El aumento de la cantidad de alcohol, más allá de la relación óptima, no va a aumentar el rendimiento, sino que aumentará los costes para la recuperación de alcohol, por lo tanto, una relación óptima de funcionamiento debe ser seleccionada sobre la base de la economía global y la conversión de equilibrio. Los anteriores resultados corroboran los obtenidos en otras series experimentales donde se estudió esta misma variable.

También se puede observar que hay un aumento significativo en la velocidad de reacción, una vez que con una relación molar metanol:aceite de 6:1, se tomó cerca de 40 minutos para llegar a la conversión de equilibrio, mientras que con una relación molar metanol:aceite de 9:1 la conversión de equilibrio se alcanzó en sólo 20 minutos.

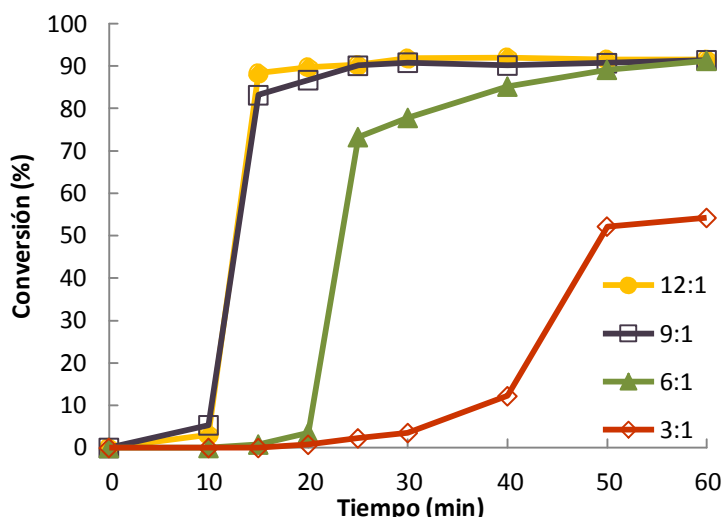


Figura 4.27 - Influencia de la relación molar MeOH:aceite sobre la conversión en biodiesel (45 kHz, 80%, 0,7% KOH, 60 min)

Fueron también desarrollados otros experimentos adicionales (experimentos 104 a 106) en diferentes condiciones experimentales en los que también se varió la relación molar metanol:aceite. A juzgar por los resultados finales, tabla 4.11, no se han producido hechos significativos diferentes a los anteriormente comentados. En conclusión, se ratifican las generalidades expuestas que pueden concluirse afirmando que con un aumento en la relación molar metanol:aceite, aumenta la cantidad de metanol en la mezcla de reacción, lo que afecta principalmente la intensidad de la cavitación. Un exceso de metanol promueve eventos adicionales de cavitación en el reactor, lo que lleva a la formación de una mejor emulsión (pequeños tamaños de gota), que proporciona espacios adicionales para la reacción y, por lo tanto, una conversión mayor. Un exceso de metanol también favorece la eliminación de agua de la fase acuosa de la reacción, por lo tanto no dificulta el progreso de la reacción [49].

4.4.5. Especificaciones de los combustibles

La tabla 4.11 muestra el rendimiento, la densidad y la viscosidad obtenidos para todos los experimentos. Por su parte, la tabla 4.12 muestra otras especificaciones del biodiesel, para uno de los experimentos con mayor rendimiento en ésteres metílicos, experimento 88. Dichos valores se comparan con los establecidos por la norma EN 14214.

A la vista de los resultados expuestos en la tabla 4.11 puede afirmarse que en ninguno de los experimentos se ha alcanzado la conversión mínima en ésteres metílicos exigida por norma EN 14214, aunque en la mayoría de los casos se han logrado conversiones superiores al 90 %, es decir, conversiones muy elevadas y próximas al mínimo exigido. En relación con la densidad, ésta oscila entre 909 y 943

kg/m³, es decir, siempre por encima del valor máximo especificado por la norma. En todo caso, a medida que aumenta la conversión la densidad disminuye, lo que sugiere que prolongando los experimentos, y logrando con ello conversiones más elevadas, podrían alcanzarse las especificaciones de la citada norma. No obstante, en principio, el biodiesel de ricino que ha sido obtenido estaría fuera de dichos límites, pudiendo corregirse su densidad mediante el empleo de mezclas con petrodiesel.

Tabla 4.11 - Conversión, densidad y viscosidad para los experimentos efectuados empleando un baño de ultrasonidos

		Conversión, %	Densidad a 15°C, kg/m ³	Viscosidad a 40°C, cSt
EN 14214		≥ 96,5	860-900	3,5-5,0
Experimentos	83	91,7	910,4	16,7
	84	90,8	914,2	16,8
	85	89,9	916,1	16,8
	86	88,3	922,4	18,7
	87	92,9	911,5	15,4
	88	92,2	909,2	15,2
	89	89,4	909,3	17,2
	90	75,4	922,8	25,2
	91	92,1	916,9	15,9
	92	91,3	923,6	16,0
	93	91,9	913,4	16,8
	94	89,4	916,1	16,8
	95	85,1	916,1	18,8
	96	93,3	915,2	15,8
	97	90,0	911,7	17,9
	98	35,0	939,7	55,0
	99	88,5	918,0	16,7
	100	85,0	918,8	17,3
	101	92,0	912,4	15,3
	102	91,7	909,4	15,5
	103	54,2	930,2	41,5
	104	93,1	922,3	16,8
	105	56,9	943,0	36,6
	106	91,7	920,6	15,5

Como ya se ha mencionado anteriormente, el aceite de ricino presenta una viscosidad más elevada de lo habitualmente presentada por otros tipos de aceite. Este hecho está originado por la presencia del grupo hidroxilo [50]. La viscosidad del aceite de ricino de este estudio tiene un valor de 258,0 cSt y la viscosidad más favorable que se ha conseguido con el proceso de transesterificación es de 15,2 cSt. En consecuencia,

los valores de viscosidad están muy lejos de los valores admitidos, si bien, y del mismo modo que la densidad, en la tabla 4.11 puede observarse como la viscosidad disminuye con la conversión. Obviamente, el conseguir valores comprendidos entre 3,5 y 5,0 cSt pasaría por mezclar biodiesel de ricino con gasóleo mineral, que por otro lado, es la forma habitual de comercializar el biodiesel.

Tabla 4.12 – Otros parámetros de caracterización del biodiesel

Parámetro	Exp. Nº 88	EN 14214
% de humedad	0,08	≤ 0,05
Índ. saponificación, mg/g	174,1	
Índ. yodo, %	81,1	≤ 120
Índ. acidez, mg/g	0,49	≤ 0,5
POFF, °C	18	
Punto de inflamación, °C	215	≥ 120
Punto de combustión, °C	220	
Índice de cetano	34,9	≥ 51*

* Referente al número de cetano

En relación con otras especificaciones, la norma EN 14214 establece el contenido en agua máximo permitido del 0,05% (es decir, $500 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$). El valor de humedad obtenido en el experimento 88 (92,2 % de conversión) que se muestra en la tabla 4.12, es superior al de la norma. En este sentido, ya se ha argumentado que los valores de humedad son un tanto circunstanciales, pues dependen de la eficacia de la eliminación de agua en las operaciones de secado y, también, de las circunstancias de almacenamiento. Es un parámetro muy importante a efectos de almacenamiento y funcionamiento del motor, ya que un exceso de agua promueve la hidrólisis, y con ello la rotura, de las cadenas hidrocarbonadas que constituyen las moléculas de ésteres metílicos.

En este estudio, se ha obtenido un valor de índice de saponificación de 174,1 mg/g. En la norma no se especifica valor alguno de índice de saponificación, sin embargo, esto pone de manifiesto que, comparado con el biodiesel de otros aceites, el biodiesel de ricino presenta baja cantidad de materia saponificable, pues su índice de saponificación es ligeramente inferior. Este hecho es positivo pues hace que la transesterificación del aceite de ricino transcurra con menor desperdicio de catalizador básico, produciéndose a su vez menos jabones que dificulten las posteriores etapas de purificación y separación. El índice de yodo del biodiesel obtenido fue del 81,1%, próximo al del aceite de ricino que es del 76,6%. Como se ha indicado, en la norma europea EN 12141, el índice de yodo está limitado al 120%. Un valor típico del índice de yodo para el diesel convencional es de aproximadamente 10, mientras que el biodiesel, dado que presenta un grado de insaturación significativamente superior a

éste, presenta un índice de yodo considerablemente superior [4]. Sin embargo, como se ha indicado anteriormente, el índice de yodo depende de la materia prima empleada y no es un valor modificable por las condiciones de reacción. En consecuencia no es un factor que admita discusión.

El biodiesel analizado tiene un punto inflamación de 215°C, muy por encima del valor mínimo exigido y un punto de combustión de 220 °C. Comparado con el diesel nº 2, cuyos valores típicos de punto de inflamación y combustión son 85 y 95°C respectivamente, el biodiesel es menos peligroso en su almacenamiento y manejo, lo que constituye una garantía de seguridad [7]. El índice de cetano que presenta el biodiesel de aceite de ricino tiene un valor de 34,9, inferior al del diesel mineral. La norma requiere un número de cetano mínimo de 51. En principio, existe una relación cualitativa entre el índice y el número de cetano, pero no existe una relación cuantitativa entre los mismos. Por otra parte, la determinación experimental del número de cetano requiera la utilización de motores reales y pruebas en bancadas, elementos que no ha sido posible disponer en la presente investigación. En consecuencia, es complejo manifestarse sobre este extremo.

Finalmente, el biodiesel de aceite de ricino presenta un elevado POFF a pesar de tener un mínimo contenido en ácidos grasos saturados. Esta limitación es fundamentalmente originada por la viscosidad, la cual, aumenta a medida que desciende la temperatura y, por tanto, el líquido fluye con más dificultad y a menor velocidad. El filtro no llega a obstruirse, pero el biodiesel no fluye en el tiempo requerido por el análisis. Así pues, nuevamente la utilización de biodiesel de ricino implicaría su mezcla con gasóleo mineral a fin de que este y otros parámetros alcanzasen los valores preestablecidos.

4.5. TRANSESTERIFICACIÓN EMPLEANDO UNA SONDA DE ULTRASONIDO

Dados los resultados negativos alcanzados en la transesterificación del aceite de colza usando un baño de ultrasonidos, se ha optado por emplear una sonda de ultrasonidos para estudiar la transesterificación del referido aceite. Se ha considerado que de esta forma el efecto de la radiación sería más homogéneo y contribuiría de forma más eficiente a minimizar los efectos negativos derivados del control de la reacción por la transferencia de materia. Para ello se han llevado a cabo diferentes series experimentales que comprenden el estudio de la influencia de la potencia del ultrasonido, cantidad de catalizador y relación molar metanol:aceite (experimentos 107 a 118).

Una vez más se ha verificado que la temperatura de la mezcla aumenta, como consecuencia de la radiación, llegando a alcanzar temperaturas superiores a 90°C (experimento 115). Se ha desarrollado un experimento fijando la temperatura en 40°C (experimento 118) donde, durante los 15 minutos de reacción, se interrumpió el funcionamiento del sonicador tres veces, concretamente, siempre que la temperatura de 40 °C era alcanzada. El objetivo de este experimento era aproximarse a unas condiciones isotérmicas de reacción. En el resto de experimentos no hubo interrupciones a fin de que la toma de muestras de reacción fuera continua con el tiempo de reacción, cosa que ahora fue posible en la totalidad de experimentos de este apartado.

La sonda disponible tiene una sola frecuencia de trabajo de 20 kHz y la potencia de trabajo puede modificarse en una escala comprendida entre el 0 y 100%. Antes de iniciar el estudio de las variables de reacción se ha estudiado el efecto de la posición de la sonda, manteniendo los otros parámetros constante (relación molar metanol:aceite de 9:1, 0,7% de catalizador y una potencia de 40%). Tres posiciones diferentes fueron investigadas: la sonda en la fase de aceite, en la interfase y en la fase metanol. Se ha observado que el grado de conversión es más bajo cuando la sonda se sumerge en la fase de aceite, aumentando cuando la sonda se encuentra en la interfase de las dos fases. El máximo de la conversión fue observado cuando la sonda se sumergió en la fase rica en metanol. Los resultados obtenidos se pueden atribuir a la extensión de la intensidad de la cavitación generada debido a la presencia de la sonda en el aceite o en metanol con variación en diferentes propiedades fisicoquímicas (viscosidad, tensión superficial y densidad). El metanol favorece significativamente la generación de condiciones de cavitación y, por tanto, se obtiene un máximo de conversión [46].

La síntesis del biodiesel se ve afectada en gran parte por las propiedades físicas del aceite y metanol. La formación de una emulsión fina entre el aceite y el alcohol, debido a la micro-turbulencia generada por las burbujas de cavitación, origina una enorme área interfacial, lo que acelera la reacción. Debido al alto nivel de micro-turbulencia generado por burbujas cavitacionales en el metanol, en las cercanías de la interfase, el metanol se dispersa uniformemente en la fase de aceite lo que se traduce en mayores velocidades de reacción [51].

4.5.1. Influencia de la potencia de la sonda ultrasónica

La figura 4.28 muestra los resultados obtenidos en los experimentos donde se varió la potencia del 20 al 100% (experimentos 107 a 111).

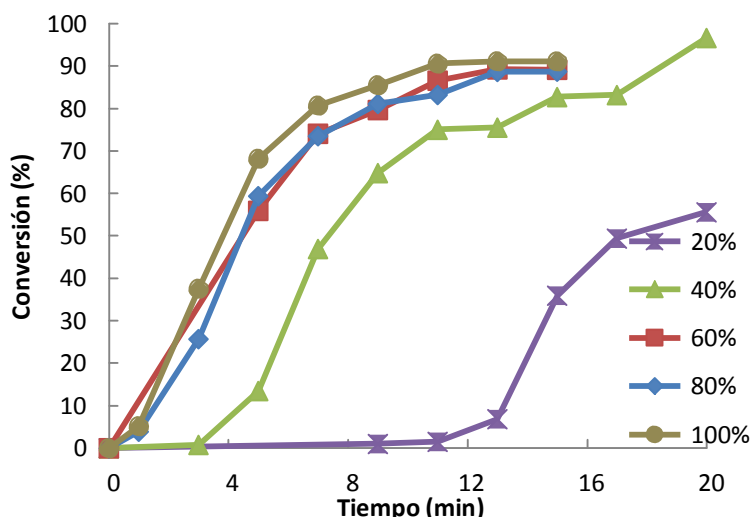


Figura 4.28.- Influencia de la potencia sobre la conversión en biodiesel (0,7% KOH, 9:1 MeOH:aceite)

Claramente se observa un efecto positivo de la potencia, de forma que, para un tiempo dado de reacción, la conversión es mayor a medida que la potencia aplicada es más elevada. También es observable un periodo de inducción tanto más grande cuanto más pequeña es la potencia. Las diferencias, tanto en conversión como en el tiempo de inducción, son más pequeñas a medida que el nivel de potencia es mayor, de forma que para potencias superiores al 60% las respectivas curvas tienden a una situación de solapamiento. Así pues, en la actual situación, se necesitan apenas 15 minutos para lograr conversiones muy elevadas.

Otro aspecto, poco perceptible, es que la conversión máxima alcanzada puede disminuir con la potencia aplicada y con el tiempo de reacción. Efectivamente, en el experimento efectuado con un 100% de potencia (experimento 111) la conversión máxima se produce a 12 min y posteriormente desciende con suavidad. Por otra parte, claramente se observa que en el experimento efectuado con 40% de potencia, la conversión alcanzada supera al de resto de experimentos. En este sentido se sabe que un factor que puede contribuir a la disminución de la conversión en biodiesel con el aumento de la potencia, es la posibilidad de ruptura seguida por oxidación de los ésteres metílicos de ácidos grasos a aldehídos, cetonas, y a fracciones orgánicas de cadena inferior [52].

4.5.2. Influencia de la cantidad de catalizador

Los resultados obtenidos en el estudio de la influencia de la cantidad de catalizador se muestran en la figura 4.29 (experimentos 111 a 114). Se puede observar el efecto positivo de esta variable sobre la conversión en biodiesel. Para concentraciones muy bajas, se observa un periodo de inducción elevado. Para los experimentos con el 0,7%

y el 1,0% no existen diferencias excesivamente significativas y además, como en otros apartados, la conversión final es muy similar para todos los experimentos, siempre que se esté por encima del 0,5% de catalizador.

Nuevamente, salvo en el experimento efectuado con 0,3% de catalizador (experimento 112), resulta llamativo el poco tiempo necesario para alcanzar el máximo de conversión (en torno a los 12 min). En este sentido, los ultrasonidos ayudan a disminuir la cantidad de catalizador debido al aumento de la actividad química con la presencia de la cavitación. Un beneficio más, al necesitarse cantidades pequeñas de catalizador, es la mayor pureza de la glicerina, al no estar contaminada ésta por la presencia de restos del mismo [53].

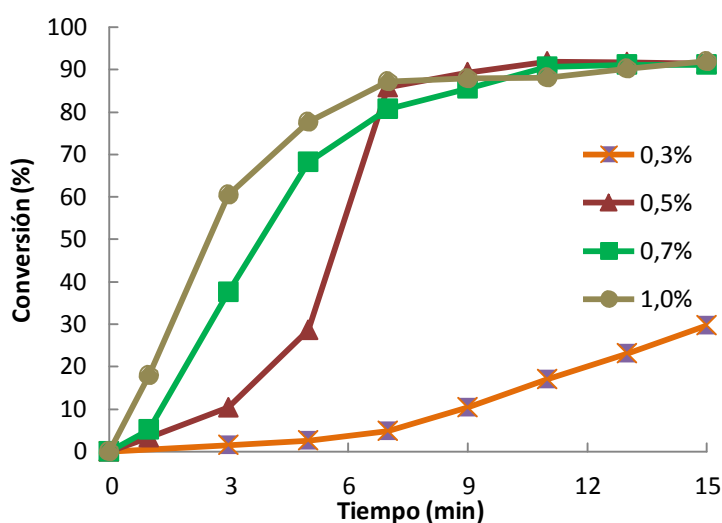


Figura 4.29 - Influencia de la cantidad de catalizador sobre la conversión en biodiesel (9:1 MeOH:aceite, amplitud 100%)

4.5.3. Influencia de la relación molar metanol:aceite

La figura 4.30 muestra los resultados obtenidos en el estudio de la influencia de la relación molar metanol:aceite sobre la conversión en biodiesel (experimentos 111, 115 a 117). Se observan dos aspectos contrapuestos. Por un lado la velocidad de reacción, al menos inicialmente, es tanto mayor cuanto más pequeña es la relación molar utilizada. Efectivamente, la mayor velocidad inicial se produce en el experimento con relación 3:1 y la menor en el experimento 12:1. Por otro lado, la conversión máxima alcanzada es más grande a medida que aumenta la relación metanol:aceite, si bien las diferencias en este extremo son poco significativas.

Este hecho sugiere que el aceite y el metanol se convierten fácilmente en emulsión cuando está presente una pequeña cantidad de metanol, lo que resulta en una mayor tasa de metanólisis. Esto implica que, bajo la irradiación de ultrasonidos, pequeñas gotas de metanol se generan rápidamente y fácilmente se alcanza la formación de

emulsión en la fase de aceite. En contraste, el tamaño de las gotas de la emulsión es mayor cuando hay una gran cantidad de metanol lo que se traduce en una reacción más lenta en la etapa inicial. Efectivamente, parece ser que cuando hay un gran exceso de metanol, la probabilidad de que las gotas de pequeño tamaño se encuentren unas a otras y se aglomeren en grandes gotas es mayor que cuando hay un menor exceso de metanol. Esta tendencia a la formación de gotas de gran tamaño puede dar lugar a una velocidad lenta de la reacción de transesterificación [54].

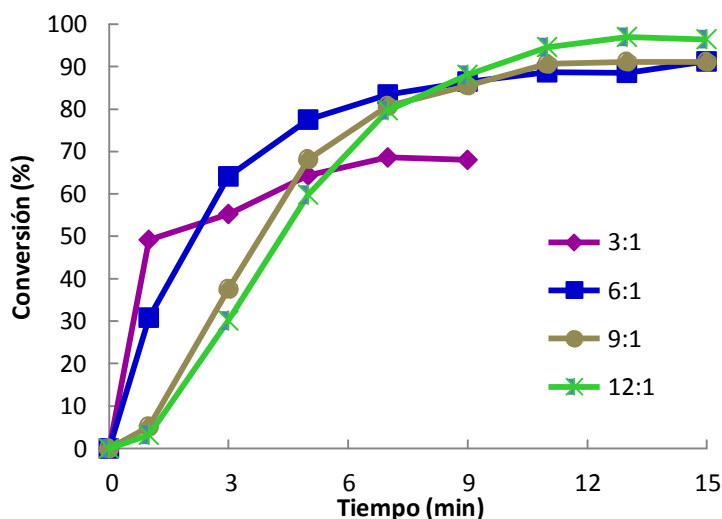


Figura 4.30 - Influencia de la relación molar MeOH:aceite sobre la conversión en biodiesel (0,7% KOH, amplitud 100%)

También, en relación con la anterior figura se ha de indicar que en el experimento con una relación molar de 3:1, se paró la reacción a los 9 minutos como consecuencia del rápido y excesivo aumento de la temperatura (95°C al final). Como se ha indicado, en un sistema ultrasónico es muy difícil y complejo controlar la temperatura. De hecho la influencia de esta variable es pequeña y difusa. El bajo efecto de la temperatura en el sistema de ultrasonidos está relacionado con el colapso de las burbujas causadas por la cavitación. Este colapso produce un calentamiento local intenso y altas presiones, con una vida útil muy corta, pero que tiene un efecto mucho mayor que el que produciría elevar la temperatura del medio líquido. Además, la temperatura afecta la presión de vapor, tensión superficial y la viscosidad del medio líquido. Con el aumento de la temperatura aumenta el número de cavitaciones de burbujas; el colapso de burbujas es amortiguado por el aumento de la presión de vapor, lo que reduce el efecto de la aplicación de los ultrasonidos en la reacción [55].

4.5.4. Especificaciones de los combustibles

La tabla 4.13 muestra el rendimiento, la densidad y la viscosidad obtenidos para todos los experimentos de este bloque. Por otra parte, la tabla 4.14 muestra la

influencia de las variables de operación sobre otras especificaciones del biodiesel, para dos experimentos en los que se obtuvo un alto rendimiento en ésteres metílicos, experimento 111 y 116. Dichos valores se comparan con los especificados por la norma EN 14214.

Una vez más se observa que, sólo en algunos de los experimentos, ha sido posible alcanzar la conversión, en ésteres metílicos, mínima exigida por la norma EN 14214. No obstante, en la mayor parte de los experimentos se han alcanzado valores muy próximos al máximo exigido. Solo en los experimentos en los que la potencia aplicada, o la concentración de catalizador, o la relación molar metanol:aceite eran mínimos, también lo fue la conversión. En relación con la densidad, la misma oscila entre 861,9 y 888,5 kg/m³, es decir, entre valores que están comprendidas dentro de los límites especificados por la norma.

La viscosidad ha variado entre 4,4 y 13,9 cSt. Si bien, salvo en los tres experimentos anteriormente mencionados, la viscosidad presenta valores que están de acuerdo con la norma. Otro efecto general, que también se cumple en los experimentos de este bloque, es la relación existente entre la conversión y la viscosidad de manera que al aumentar la primera se produce una disminución en la segunda. En consecuencia, mayoritariamente los biodiesel obtenidos cumplen con las especificaciones marcadas por la norma EN 14214, especialmente en aquellos casos en que las conversiones obtenidas fueron altas.

Tabla 4.13 - Conversión, densidad y viscosidad para los experimentos efectuados empleando una sonda de ultrasonidos

		Conversión, %	Densidad a 15°C, kg/m ³	Viscosidad a 40°C, cSt
EN 14214		≥ 96,5	860-900	3,5-5,0
Experimentos	107	62,6	879,4	8,8
	108	91,2	872,0	4,9
	109	90,0	867,9	4,8
	110	94,9	866,3	4,4
	111	93,6	861,9	4,7
	112	41,1	888,5	13,9
	113	94,0	866,2	4,8
	114	93,6	866,5	4,4
	115	70,8	875,5	7,4
	116	97,4	870,9	4,9
	117	98,0	866,5	4,4
	118	95,0	872,0	4,6

Para los restantes parámetros analizados (ver tabla 4.14), no se observan diferencias significativas cuando las conversiones alcanzadas son altas. Además se puede observar que, en general, los valores de la norma son cumplidos. Comentarios efectuados respecto a la evolución de los parámetros en apartados anteriores, pueden hacerse extensivos al presente.

Tabla 4.14 – Otros parámetros de caracterización del biodiesel

Parámetro	Exp. Nº 111	Exp. Nº 116	EN 14214
% de humedad	0,06	0,06	≤ 0,05
Índ. saponificación, mg/g	190,6	188,9	
Índ. yodo, %	106,9	106,1	≤ 120
Índ. acidez, mg/g	0,49	0,48	≤ 0,5
POFF, °C	-7	-7	
Punto de inflamación, °C	178	175	≥ 120
Punto de combustión, °C	185	189	
Índice de cetano	44,1	43,8	≥ 51*

* Referente al número de cetano

4.5.5. Estudio cinético de la transesterificación empleando una sonda de ultrasonido

El estudio cinético de una reacción se basa en la determinación del modelo que describe la velocidad del proceso en función de las concentraciones de las especies reaccionantes y constantes cinéticas. Este modelo es una ecuación diferencial, cuya integración permite la predicción de las concentraciones de reactantes en cada tiempo y por tanto la optimización del proceso con respecto a determinados intereses. Además, el modelo cinético es imprescindible para conocer el término de generación en el diseño del reactor en el cual se lleve a cabo el proceso.

La velocidad de una reacción depende de la composición de las sustancias reaccionantes así como también de una serie de otros factores. La composición del sistema incluye en particular las concentraciones de las especies reactantes, la fuerza iónica del medio y el solvente. Otros factores que afectan la velocidad son, la forma física, el nivel de mezcla de los reactivos, el tamaño de los reactivos, la temperatura, la presión, las sustancias que afecten la reacción sin ser ellas un reactivo o producto (catalizadores) y algunas condiciones especiales propias del sistema como pueden ser la radiación de luz visible, UV, RX, neutrones u otras.

El mecanismo físico-químico de la reacción de transesterificación es complicado por varias razones. Además de la reacción de metanolisis, hay algunas reacciones secundarias, saponificación de los glicéridos y ésteres metílicos así como la neutralización de los ácidos grasos libres por los catalizadores alcalinos. La

transesterificación heterogénea es todavía más compleja, una vez que ocurre en un sistema trifásico (una fase sólida y dos fases líquidas inmiscibles) [56, 57].

Para este estudio cinético fueran asumidas las siguientes simplificaciones:

- Dado que el aceite de colza es refinado, la proporción de ácidos grasos libres y, consecuentemente, su neutralización, no constituyen un hecho significativo.
- La reacción de saponificación no es importante debido al índice de acidez de la colza (2,72 mg/g).
- Aunque el mecanismo de la reacción de transesterificación de los triglicéridos consista en tres reacciones (formación de diglicéridos, monoglicéridos y, finalmente, de ésteres metílicos), el estudio cinético se aplicará a la reacción global (conversión de los triglicéridos en ésteres metílicos) asumiendo que las reacciones intermedias son rápidas y que no existen intermedios de reacción.
- La concentración del catalizador se mantiene prácticamente constante durante la reacción.
- El tiempo que se ha considerado para efectuar el estudio cinético se extiende hasta que se alcanza el valor máximo de conversión. Este tiempo, generalmente es inferior al tiempo total que se ha mantenido el sistema bajo condiciones de reacción, ya que las condiciones de equilibrio suelen alcanzarse relativamente pronto.

El estudio cinético realizado tiene por base estudios presentados en la bibliografía [58-60]. La reacción general de la transesterificación es reversible, pudiendo ser representada por la ecuación estequiométrica [4.1].

[4.1]

donde:

TG: triglicéridos;

MeOH: metanol;

EM: ésteres metílicos;

G: glicerina.

Aunque la reacción anterior está escrita para condiciones estequiométricas, en la práctica se usa un exceso de metanol para desplazar el equilibrio de la reacción hacia la formación de ésteres alquílicos, es decir, hacia la derecha. Dada esta circunstancia, en el presente estudio se considerará la reacción como irreversible. En este sentido es necesario aclarar que el estudio cinético se aplica solamente a los momentos iniciales de la reacción, tiempo en el cual la reacción inversa de derecha a izquierda tiene escasa importancia.

La ecuación general de la velocidad está dada por la ecuación [4.2].

[4.2]

Donde:

— representa la velocidad de consumo de triglicéridos

k' es una pseudo-constante cinética de reacción que en presencia de catalizador englobaría el efecto del mismo

C es la concentración de triglicéridos a un tiempo t ;

M es la concentración de metanol a un tiempo t ;

α es el orden de reacción respecto a los triglicéridos;

β es el orden de reacción respecto al metanol.

Los estudios que se encuentran en la literatura muestran que la transesterificación de aceites vegetales sigue esencialmente una cinética de pseudo-primer orden respecto al triglicérido, si bien, otros estudios, presentan una cinética de pseudo-segundo orden respecto a este mismo reactivo [61-63]. Así la ecuación [4.2] puede ser reescrita como la ecuación [4.3], en donde la constante k engloba la antigua constante k' y la concentración de metanol, que, dado su exceso, se considera constante durante la reacción.

[4.3]

Diferenciando la ecuación [4.3] y considerando la ecuación [4.4] la ecuación [4.3] vendría dada por la ecuación [4.5], donde X es la conversión de triglicéridos. Esta conversión puede ser determinada a partir de la concentración de ésteres metílicos.

[4.4]

[4.5]

La integración de la ecuación [4.5], puede ser llevada a cabo considerando las dos situaciones especificadas, es decir, $\alpha = 1$ (pseudo-primer orden) o $\alpha = 2$ (pseudo-segundo orden). En cada caso, dicha integración fue llevada a cabo desde una conversión $X=0$ a una conversión $X=X$, en un tiempo de reacción desde $t=0$ a $t=t$. La ecuación obtenida para cada situación puede ser transformada en una ecuación lineal dando lugar a las expresiones [4.6] y [4.7].

Situación 1: $\alpha=1, \beta=0$ [4.6]
(pseudo-primer orden)

Situación 2: $\alpha=2, \beta=0$ [4.7]
(pseudo-segundo orden)

Así, del ajuste por mínimos cuadrados de los datos experimentales a las ecuaciones [4.6] y [4.7] podrá deducirse cuál es la situación que mejor se adapta a los resultados obtenidos, en base al coeficiente de determinación R^2 y a la evolución de la constante pseudo-cinética.

En la figura 4.31 se muestran, a modo de ejemplo, los ajustes a las ecuaciones [4.6] y [4.7] de los datos experimentales del experimento 108 en el rango de tiempos considerado. Los resultados obtenidos del ajuste a las ecuaciones [4.6] y [4.7] de los datos experimentales de todos los experimentos se muestran en la tabla 4.15.

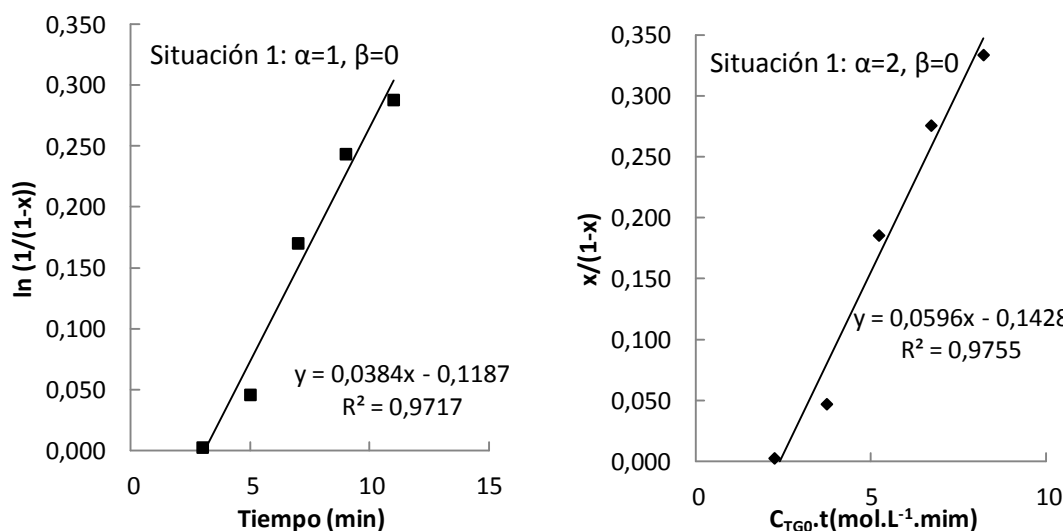


Figura 4.31 – Ajuste de los datos experimentales del experimento 108 (9:1 MeOH:aceite; 0,7%KOH, 20%) al modelo cinético

Observando la tabla 4.15 se verifica que los coeficientes de determinación (R^2) obtenidos son, por un lado, un poco bajos y, por otro lado, muy próximos, lo que dificulta elegir un modelo cinético. Además no es posible establecer una relación entre los valores obtenidos para las constantes y las variables de reacción estudiadas. Posiblemente, estos hechos sean debidos al incumplimiento de las hipótesis de partida. Efectivamente, la primera circunstancia que se produce es la no isothermicidad del sistema ya que la temperatura es variable y cambiante a lo largo de la reacción. Por otro lado, la hipótesis de concentración constante en el caso del metanol es también muy dudosa, especialmente en aquellos experimentos que fueron efectuados con relaciones molares metanol:aceite bajas. Así, por ejemplo, en el experimento 115 fue

imposible llegar a un ajuste razonable, ya que en este experimento la relación molar era la estequiométrica y, obviamente, la constancia de concentración era imposible de cumplir. Algo similar puede ocurrir con la constancia en la concentración de catalizador, ya que este puede reaccionar con componentes ácidos (ácidos libres del medio) o participar en alguna reacción secundaria. Más indefinida puede resultar el efecto de otras variables como la potencia aplicada. En consecuencia, el modelo cinético aplicado debe tomarse solo como una aproximación, dadas las circunstancias que rodean al proceso de transesterificación.

Tabla 4.15 – Resultados de la aplicación del modelo cinético a la reacción de transesterificación empleando una sonda de ultrasonido

Experimento	Situación 1: $\alpha=1$; $\beta=0$ (seudo-primer orden)		Situación 2: $\alpha=2$; $\beta=0$ (seudo-segundo orden)	
	R^2	k , min^{-1}	R^2	k , $\text{L.mol}^{-1}\text{min}^{-1}$
107	0,9158	0,0248	0,9227	0,037
108	0,9717	0,0384	0,9755	0,0596
109	0,9299	0,0214	0,9390	0,0377
110	0,9612	0,0399	0,9688	0,0639
111	0,9220	0,0398	0,9414	0,0650
112	0,9813	0,0099	0,9786	0,0140
113	0,9065	0,0567	0,8920	0,0908
114	0,9184	0,0460	0,9376	0,0760
116	0,8982	0,0355	0,9137	0,0541
117	0,9503	0,0379	0,9650	0,0683

4.6. ESTUDO ECONÓMICO

La evaluación económica es un aspecto esencial para el desarrollo de la tecnología de procesos. La evaluación económica puede ser utilizada para predecir el coste de la planta de proceso, el coste de fabricación de productos y para comparar el coste del producto a través de diferentes procesos y condiciones [64].

Una de las ventajas del uso de biodiesel es la utilización de las infraestructuras ya existentes para la distribución de combustibles fósiles y el consumo por motores comunes, sin necesidad de grandes cambios, cuando se alimentan como mezclas de biodiesel y combustible diesel en porcentajes inferiores al 30%. Por lo tanto, la mayor inversión en este sector se centra principalmente en los activos fijos, es decir, la construcción del complejo industrial. La producción de biodiesel implica costes de producción, representados por los costes fijos y costes variables. Los costes variables, de mayor interés para este trabajo, son los referentes a la materia prima, reactivos

químicos (alcohol y catalizador), consumo de energía y de agua. En este sentido, una serie de estudios han sido publicados a fin de investigar, desde un punto de vista técnico-económico, la viabilidad y la rentabilidad de este tipo de inversiones [65-67].

Van Kasteren y Nisworo [68] estimaron los costes involucrados en la producción de 8.000 a 125.000 toneladas anuales de biodiesel, para un proceso continuo de metanol supercrítico, a partir de aceite de cocina usado. You et al. [69] evaluaron los costes involucrados en la producción de 8.000 a 100.000 toneladas anuales de biodiesel para una catálisis alcalina, homogénea y continua a partir del aceite de soja. West et al. [70] evaluaron los costes involucrados en la producción de 8.000 toneladas anuales de biodiesel por cuatro procesos continuos, a partir de aceite de cocina usado: catálisis alcalina homogénea; catálisis ácida homogénea; catálisis ácida heterogénea y metanol supercrítico. Tsutomu et al. [71] evaluaron los costes involucrados en la producción de 1.452 a 14.520 toneladas anuales de biodiesel, por cuatro procesos discontinuos, a partir de aceite de cocina usado: catálisis alcalina homogénea y proceso de purificación con agua caliente, catálisis alcalina homogénea y proceso de destilación al vacío, catálisis heterogénea y procedimiento de purificación con agua caliente y catálisis heterogénea y proceso de destilación al vacío.

Ha sido constatado por varios autores que, independientemente de los procesos tecnológicos adoptados, el mayor coste en la producción de biodiesel es la adquisición de materias primas. Esto puede ser mitigado por la venta de la glicerina generada en la producción de biodiesel, siendo una fuente importante de ganancias que permite aumentar la competitividad del proceso, ayudando así a menores costes de producción [72]. La elección de las materias primas a utilizar, a su vez, depende de la cantidad disponible, el coste de los impuestos estatales y el rendimiento de esta materia prima como combustible [73].

A continuación se presenta un estudio económico simple para un de los procesos estudiados en este trabajo: reactor a presión (condiciones sub-críticas), para una producción de 5.000 L de biodiesel por día. Este estudio económico se ha basado en el trabajo desarrollado por Skarlis et al [74].

En el caso de una planta de producción de biodiesel, el principal objetivo es la producción de biodiesel a un precio razonable y asequible. Además, un análisis de sensibilidad y de riesgo también se realiza generalmente con el fin de evaluar la rentabilidad de la inversión.

Las partidas específicas que se van a utilizar en este análisis son:

- Tasa interna de retorno del proyecto (TIR) que, en general debe ser superior a los ofrecidos por otras alternativas de inversión similares;
- El coste de inversión específica (CIE), es decir, una estimación del capital necesario para abastecer la fabricación necesaria y las instalaciones de la planta, expresada en €/tonelada de biodiesel;
- El coste de producción de biodiesel (CPB), es decir, la suma de todos los costes operativos de la planta, gastos generales y la recuperación de la inversión de capital, expresado en €/ tonelada de biodiesel.

4.6.1 Análisis técnico y económico

A) Estimación de los costes de inversión específica (CIE)

En este estudio, el coste de capital de inversión (CCI) representa el capital necesario para el proceso de instalación del equipamiento. Gastos para la preparación del sitio, tuberías, instrumentos, aislamiento y las instalaciones auxiliares son ejemplos típicos de los costes incluidos. El CCI también incluye el capital necesarios para los gastos generales de la construcción y para todos los componentes de la planta que no están directamente relacionadas con la operación de proceso [75].

La planta de producción se divide en diferentes secciones de procesamiento:

- La sección de transesterificación, con el fin de producir ésteres metílicos de ácidos grasos (biodiesel) y glicerina como co-producto.
- La sección de purificación de biodiesel, donde los ésteres metílicos son purificados para cumplir las especificaciones.

Por otra parte, los equipos más críticos que son necesarios para el diseño de una planta de producción de biodiesel, se pueden dividir en las áreas de proceso:

- Equipos de suministro del proceso
- Equipos del proceso de transesterificación
- Equipos del proceso de purificación

Un diagrama simplificado del proceso se muestra en la figura 4.32. Después de la transesterificación la mezcla de reacción pasa a un tanque de decantación. Se forman dos fases, glicerina y biodiesel (la glicerina, fase más densa, se desecha). El biodiesel lleva disuelto en su interior el metanol que no ha reaccionado. Para eliminarlo se calienta el biodiesel hasta 85 °C. A continuación se efectúan una serie de lavados, con

agua, para retirar restos de los reactivos. Al final se calienta el biodiesel hasta 110 °C para eliminar los restos de humedad.

Para obtener el coste total del equipo (CTE) ha sido consultada una firma Portuguesa de equipamiento de biodiesel (BB-disel). Otros costes asociados con el equipo e infraestructuras, también se han tenido en cuenta (tabla 4.16). Estos costes se han calculado como porcentajes del CTE, que se encuentran en la literatura de diseño de plantas químicas [75].

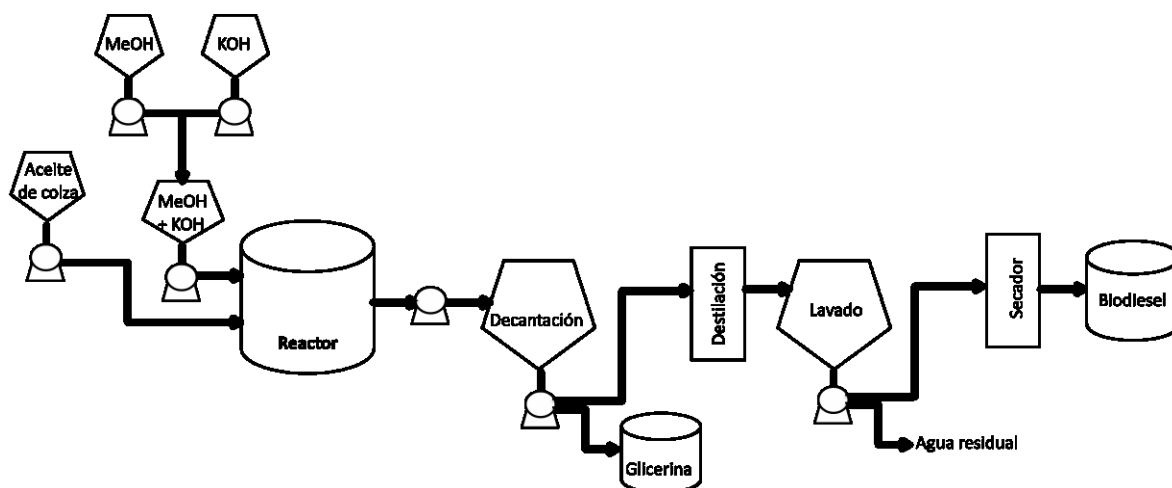


Figura 4.32 - Diagrama de flujo del proceso

Tabla 4.16 - Coste de capital de inversión

Ítem		Coste, €
Coste total del equipo, CTE		247.230
Gastos de envío del equipo	10% CTE	24.723
Coste de la instalación	25% CTE	61.807,5
Instrumentación y control	10% CTE	24.723
Tuberías	30% CTE	74.169
Sistemas eléctricos	15% CTE	37.084,5
Edificios	15% CTE	37.084,5
Instalaciones de servicio	30% CTE	74.169
Adquisición de terrenos	10% CTE	24.723
Supervisión de Ingeniería	30% CTE	74.169
Gastos legales y honorarios	5% CTE	12.361,5
Contingencia	15% CTE	37.084,5
Coste de capital total (CCT)		729.328,5
Capital de trabajo	20% CCT	145.865,7
Coste de capital de inversión (CCI)		875.194,2

Como puede observarse, el análisis conduce a un CCI de cerca de 875.200€. Considerando la producción de la planta y el número de días de operación por años (260 días), la anterior cantidad se puede traducir en una inversión específica (CIE) de 772€/ton de acuerdo con la capacidad de la planta.

B) Estimación del coste de producción de biodiesel

El coste total de producción, para una planta de biodiesel, es la suma de todos los costes de operación de la planta, es decir, materias primas y servicios, mano de obra, mantenimiento y operación, seguros, gastos generales de la planta, los imprevistos, los costes de interés general (gastos administrativos, de distribución y comercialización) y los costes de la recuperación de la inversión de capital (la depreciación) [75].

✓ Balance de materias primas y costes de servicios públicos

La tabla 4.17 muestra el balance de materiales estimado para lo proceso en condiciones sub-críticas, bajo las siguientes condiciones: 12:1 MeOH:aceite, 0,7% KOH, 100°C. Fue considerada una conversión media en biodiesel de 98,0% y una recuperación de 70% del metanol. Los costes unitarios presentados son valores comerciales.

Tabla 4.17 - Balance de masa y costes de servicios públicos

Ítem		Condiciones sub-críticas		
		Balance de masa, día	Coste Unitario	Coste Anual, €
Materia Prima	Aceite de colza	4888 L	980,8 €/ton	1.129.685
	MeOH	2448 L	380 €/ton	190.067
	KOH	36,5 kg	1,5 €/kg	14.235
Producto	Biodiesel	5000 L		
Sub-productos	Glicerina	356 L	120 €/ton	-14.196
	Recuperación del MeOH	-	-	-133.050
Servicios	Agua	17717 L	1,8 €/m ³	8.134
	Electricidad	450 kWh	0,1 €/kWh	11.700
	Tratamiento de agua residual	19489 L	1 €/ton	4.971
Balance		-	-	1.211.546

✓ Coste laboral

El coste laboral de funcionamiento se ha basado en la estimación de que la planta estará en funcionamiento 8 horas/día, 260 días/año y requerirá cerca de 8 empleados,

con un coste medio por empleado de 28.000 €/año. Como resultado de estos supuestos, el coste laboral se ha estimado en 224.000 €/año.

✓ **Costes de operación y mantenimiento**

Los costes anuales de mantenimiento, de acuerdo con la literatura [75], representan 10% del coste total del equipo, por lo tanto, este término se ha estimado en 24.723 €/año.

✓ **Coste de seguros**

La tasa de seguros depende del tipo del proceso que se lleva en la planta. Se suele estimar en un 5% del coste total del equipo. Por lo tanto, este término implica 12.362 €/año.

✓ **Costes de gastos indirectos (overhead)**

Los gastos de rutina, necesarios para los servicios de la planta, son incluidos en los gastos generales de la planta y se supone que son aproximadamente el 50% del coste del trabajo y de operación y mantenimiento, por lo que se han estimado en 124.362 €/año.

✓ **Contingencias**

Las estimaciones de costes de operación están sujetas a diversas incertidumbres, especialmente en lo que respecta a las huelgas, desastres naturales, las variaciones de los precios, la capacidad de producción y las incertidumbres del proceso. Con el fin de tener en cuenta estas incertidumbres se asume 15% de la suma de coste del trabajo, de operación y mantenimiento y gastos indirectos, por lo que este término se estima en 55.963 €/año.

✓ **Gastos generales**

Además de los costes de fabricación, otros gastos generales están implicados en las operaciones de una planta. Estos gastos generales pueden ser clasificados como gastos de distribución administrativa y comercialización. Se supone que estos gastos son aproximadamente 25% de la suma del coste del trabajo y de operación y mantenimiento, lo que resulta en 62.181 €/año.

✓ **Depreciación**

El equipo, edificios y otros objetos materiales que comprenden una planta de fabricación requieren una inversión inicial que debe ser restituida. La depreciación

representa una deducción anual de una porción del valor de la propiedad y/o equipamiento y se considera como un gasto de operación. La tasa de depreciación se ha considerado 9% [64, 71] del coste de capital de inversión, lo que lleva a una cantidad de 78.768 €/año.

✓ **Coste de producción del biodiesel**

El análisis del coste de producción de biodiesel (CPB) se presenta en la tabla 4.18. El análisis dio como resultado un coste de producción anual de **1.793.906 €**, que se puede traducir como un CPB de **1.585 €/ton o 1,38 €/L**. De acuerdo a la tabla 4.18, el parámetro fundamental que afecta el CPB es el coste de materia prima. Las materias primas y los costes de servicios públicos constituyen el componente más importante del coste de producción del biodiesel, correspondiendo a 68% del coste total de producción (figura 4.33).

Tabla 4. 18 - Costes de producción anuales del biodiesel

Ítem	Coste anual, €
Balance de materias primas y costes de servicios públicos	1.211.546
Coste laboral	224.000
Costes de operación y mantenimiento	24.723
Coste de seguros	12.362
Costes de gastos indirectos (overhead)	124.362
Contingencias	55.963
Gastos generales	62.181
Depreciación	78.768
Coste de producción de Biodiesel	1.793.906

La tabla 4.19 presenta valores encontrados en la literatura para el coste de producción del biodiesel. Aunque se verifique que el coste estimado en este estudio sea el más elevado, la comparación del coste final de producción del biodiesel no es simple una vez que son diversos los factores que pueden contribuir para esa diferencia: el nivel económico del país; el tipo de proceso de reacción empleado; la capacidad de producción de la planta. En todos los trabajos consultados es referido que el mayor porcentaje, del costo total de producción de biodiesel, es referente a la materia prima. Desde este punto de vista, los aceites usados o las grasas animales, pueden ser una boa alternativa para la producción del biodiesel, una vez que están disponibles a precios más bajos.

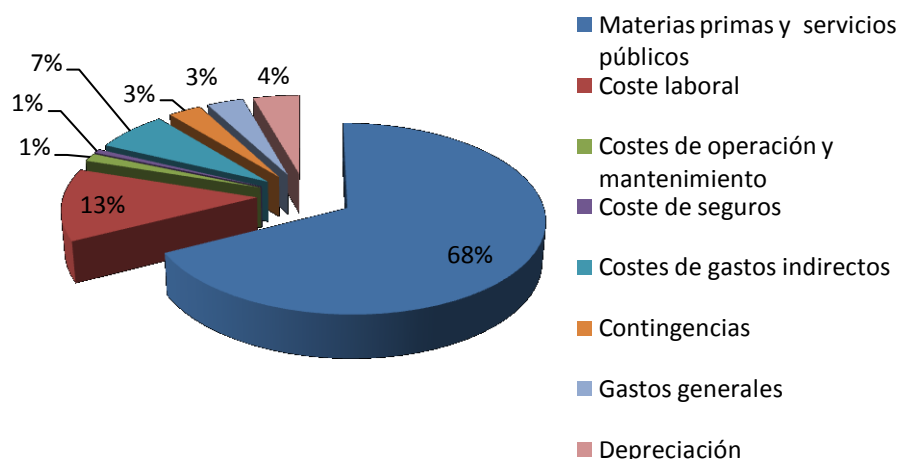


Figura 4. 33 - Costes de producción del biodiesel

Tabla 4. 19 – Comparación del coste de producción del biodiesel

Autor	Coste de producción	
	€/ton	€/L
Presente trabajo	1.585	1,38
Skarlis [74]	780	
Jegannathan [64]	1.167	
Marchetti [65]	797	
Apostolakou [76]		0,767
Araujo [77]		0,59
Zhang [78]	884	

En comparación con el diesel, derivado del petróleo, el alto costo del biodiesel es un gran obstáculo para su comercialización, sin embargo deben ser considerados otros factores en el balance total. Como ha sido referido en la introducción, existen muchas ventajas de la utilización del biodiesel con respecto al diesel, que deben ser consideradas en el análisis económico, entre otras las ambientales y las sociales.

Una vez que el biodiesel se caracteriza por ser renovable su utilización puede contribuir para otro ingreso financiero, los créditos de carbono, los cuales están relacionados con acuerdos internacionales que permiten la comercialización de certificados que demuestren la reducción de emisiones de gases de efecto invernadero. La utilización de biodiesel puro evita la emisión de 100% de los SO_x , de cerca de 50% del CO y cerca de 80% de los hidrocarburos aromáticos policíclicos, entre otros [40, 79].

Además, la producción local de biodiesel puede reducir significativamente la dependencia de las importaciones de diesel fuel y aumentar la utilización de fuentes de energía renovable [80].

Los ésteres metílicos de aceites vegetales son referenciados como productos no tóxicos y fácilmente biodegradables en medios acuáticos. Ha sido determinado, en un período de 21 días, que 98% de biodiesel de colza puro y apenas 60% de diesel puro es biológicamente descompuesto [81].

4.7. AGUAS RESIDUALES PROCEDENTES DEL PROCESO DE PURIFICACIÓN DEL BIODIESEL

4.7.1. Purificación del biodiesel

Los esteres metílicos no pueden ser clasificados como biodiesel hasta que las especificaciones de la norma europea EN 14214 no se cumplan. Por lo tanto, la etapa de purificación es esencial. El biodiesel no purificado puede contener varias impurezas: glicerina, jabones, metales, metanol, ácidos grasos libres, catalizador, agua y glicéridos [82, 83].

La tabla 4.20 muestra el efecto de cada impureza en el biodiesel y en los motores.

Como ha sido referido en la introducción, la presencia de agua, en el proceso de transesterificación, puede provocar la hidrólisis de algunos de los ésteres producidos, con la consiguiente formación de jabón. Esta reacción indeseable de saponificación, reduce el rendimiento de conversión en ésteres y aumenta considerablemente la dificultad de la recuperación de la glicerina, debido a la formación de emulsiones [84]. Además, los jabones disueltos aumentan la solubilidad de biodiesel en la glicerina, convirtiéndose en una causa adicional de la pérdida de rendimiento [85].

Hay dos métodos generalmente aceptados para purificar el biodiesel: lavado húmedo y lavado seco. El método de lavado húmedo, más tradicional, es ampliamente utilizado para eliminar los contaminantes químicos. Sin embargo, la inclusión de agua adicional al proceso ofrece muchas desventajas, incluyendo mayor costo y tiempo de producción y conduce a la generación de grandes cantidades de aguas residuales altamente contaminadas [82, 83, 86].

El lavado en seco reemplaza el agua con una resina de intercambio iónico o un polvo de silicato de magnesio para neutralizar las impurezas [82, 85].

Tabla 4.20 - Efecto de cada impureza en el biodiesel y en los motores [82, 85]

Contaminantes	Efecto negativo
Ácidos grasos libres	Corrosión Baja estabilidad a la oxidación
Agua	Hidrólisis (formación de ácidos grasos libres) Corrosión (tubos de combustible y bombas de inyección) Crecimiento bacteriológico (bloqueo del filtro) Reducción del calor de combustión Formación de cristales de hielo resultantes de gelificación de combustible residual
Metanol	Valores bajos de densidad y viscosidad Bajo punto de inflamación (problemas de transporte, almacenamiento y uso) Corrosión de piezas de Al y Zn Deterioro de los sellos de caucho natural y de las juntas
Glicéridos	Aumento de la viscosidad Depósitos en los inyectores (residuo de carbono) Cristalización Turbiedad
Metales (jabón, catalizador)	Depósitos en los inyectores (residuo de carbono) Obstrucción del filtro (cenizas sulfatadas) Debilitamiento del motor
Glicerina	Decantación Problemas de almacenamiento Problemas de sedimentación Aumento de emisiones de aldehídos y acroleína Problemas de durabilidad del motor

El lavado y la contaminación de las aguas resultantes dependen del proceso de transesterificación. Así, si existe jabón, aceite sin reaccionar y catalizador, el agua residual será muy jabonosa y se convertirá en una suspensión. Los métodos de lavado incluyen:

- Lavado niebla: en este método, el agua se aplica finamente pulverizada sobre la superficie del biodiesel. Dado que el agua es más densa que el biodiesel, ésta cae a través del biodiesel recogiendo las impurezas solubles en el camino. El agua se rocía a través del biodiesel hasta que emerge clara, lo que indica que todas las impurezas solubles se han eliminado. El proceso es lento y consume una gran cantidad de agua, la cual, por lo general, no se reutiliza.

- Lavado burbuja: en este método, el agua se añade lentamente al biodiesel, formando dos fases distintas. Un mecanismo de burbujeo se coloca en la parte inferior

del recipiente para producir burbujas de aire muy finas. Debido a que estas burbujas comienzan en la fase de agua, el agua todavía encierra el aire al llegar y pasar por el biodiesel. Aquí, como con el método de niebla, pequeñas cantidades de agua interactúan con el biodiesel, extrayendo las impurezas solubles. Al llegar a la superficie del biodiesel, la burbuja estalla, y el agua cae, pasando a través de la fase de biodiesel una vez más. Este método es simple pero se necesita mucho tiempo. Un problema más complicado de este lavado es la posible oxidación y polimerización del biodiesel.

Ambos métodos (la niebla y el lavado de burbujas) son adecuados para el biodiesel producido por una reacción completa.

- Lavado con agitación: en este método se utilizan cantidades iguales de agua y de biodiesel. El agua se vierte primero y luego el biodiesel. Un dispositivo de mezcla se usa para agitar la mezcla de agua / biodiesel hasta el punto de aparecer homogénea durante varios minutos. Dado que el biodiesel tiene un peso específico menor que el agua, el agua terminará por separarse y depositarse en el fondo y el biodiesel se mantendrá en la parte superior. A medida que la mezcla se asienta, el agua poco a poco pasará al fondo llevándose consigo cualquier material soluble. El método es rápido y efectivo y no hay oxidación [87].

En ocasiones, en la etapa de lavado, son añadidos ácidos para neutralizar el catalizador y descomponer el jabón formado. Este proceso suele acompañar al lavado con agua para purificar el biodiesel. Los ácidos fosfórico, sulfúrico y clorhídrico se utilizan en la purificación de biodiesel crudo [85, 88].

En lavado en seco, para purificar biodiesel crudo, se lleva a cabo normalmente mediante el uso de silicatos, resinas de intercambio iónico, materiales celulósicos, arcilla activada y carbón activado. Estos adsorbentes están formados por sitios ácidos y básicos de adsorción y tienen una fuerte afinidad para compuestos polares tales como metanol, glicerina, glicéridos, metales y jabón. Esta técnica es cumplimentada con el uso de un filtro para permitir que el proceso sea más eficaz y eficiente. El lavado en seco se lleva a cabo usualmente a una temperatura de 65 °C y el proceso se completa en 20-30 minutos. El proceso tiene la ventaja de ser sin agua, tener fuerte afinidad para compuestos polares, ser fácil de integrar en las instalaciones existentes, tener un tiempo de purificación significativamente menor y no producir aguas residuales [85].

El refinamiento de biodiesel crudo por sí solo puede representar 60 - 80% del coste total de procesamiento [85]. El desarrollo de la tecnología para la separación, purificación y transformación de la biomasa en productos bioquímicos y biocombustibles es un factor limitante para el uso de la misma [88].

El proceso de producción del biodiesel, obtenido por una reacción de transesterificación alcalina, utiliza una gran cantidad de agua. En la literatura se encuentran valores desde 20 - 120 litros por 100 litros de biodiesel [89], hasta 3 litros por litro de biodiesel [90], para eliminar las sustancias indeseables, como el jabón y otras sustancias residuales. El agua residual del proceso de producción de biodiesel es normalmente básica, con un alto contenido de aceite y grasa y un bajo contenido de nitrógeno y fósforo [89].

4.7.2. La huella hídrica

El desarrollo de un programa sostenible de biocombustibles requiere una cuidadosa consideración de las preocupaciones logísticas (por ejemplo, producción adecuada y infraestructuras de distribución) y de los impactos ambientales no deseados. Los estudios existentes presentan un enfoque principal en la calidad del aire, el uso de la tierra y en el valor neto de energía. Sin embargo, el efecto de aumento de la producción de biocombustibles sobre la calidad del agua no ha sido sometido al mismo escrutinio. A medida que aumenta la producción de biocombustibles, existe una creciente necesidad de comprender y mitigar los potenciales impactos a los recursos hídricos, principalmente los relacionados con las etapas agrícolas del ciclo de vida de los biocombustibles (por ejemplo, la escasez de agua y contaminación del agua) [91].

Para el estudio de los biocombustibles, no sólo el precio de producción de combustible, sino también todo lo que sea necesario para la producción agrícola debe ser considerado, siendo el agua uno de los componentes principales. De hecho, la agricultura es la actividad humana que consume más agua. La necesidad de aplicar un enfoque integral a la gestión de los recursos hídricos es cada vez más evidente en las políticas de agua, especialmente en el actual contexto de cambio climático. En este contexto el “agua virtual” y “huella hídrica” son herramientas adecuadas en el paradigma de gestión de la demanda del agua [92].

El agua que se utiliza en el proceso de producción de un producto agrícola o industrial se denomina agua virtual contenida en el producto [93]. La huella hídrica de un producto se define como el volumen de agua dulce utilizado en la producción en el lugar donde realmente fue producido. En general, el contenido real de agua de los productos es despreciable comparado con su huella hídrica [94].

La diferencia principal entre estos dos conceptos es que “agua virtual” se define desde el punto de vista de la producción y “huella hídrica” se define desde un punto de vista del consumo, aunque ambos se utilizan para calcular el contenido de agua en un producto o servicio [92].

La huella hídrica de energía es el volumen total de agua dulce que se utiliza para producir los portadores de energía consumida por los servicios de energía. La huella hídrica incluye los siguientes tres componentes:

- Huella hídrica verde: la evaporación del agua de lluvia;
- Huella hídrica azul: la evaporación del agua que se extrae de los acuíferos, lagos, ríos o embalses superficiales (por ejemplo, para fines de riego);
- Huella hídrica gris: la contaminación del agua, cuantificada en el volumen de agua dulce que se requiere para asimilar la carga de contaminantes, basado en las actuales normas de calidad del agua [95].

La huella hídrica de biocombustibles basada en el transporte, expresada en litros de agua por pasajero por kilómetro o 1000 kg de carga por kilómetro, es una función de las necesidades de energía del transporte (MJ/km), del factor de carga (número de pasajeros transportados) y de la huella hídrica del tipo de bio-energía aplicada (litro por MJ). La huella hídrica de los biocarburantes utilizados depende del cultivo y de las circunstancias climáticas y prácticas agrícolas en que se cultiva. Para el biodiesel de colza la huella hídrica total es de 139 m³ por GJ [96, 97].

4.7.3. Caracterización y tratamiento de aguas residuales procedentes del proceso de purificación del biodiesel

Teniendo en cuenta que la etapa de lavado del biodiesel es una de las más importante y crítica, es clara la importancia de la caracterización y del tratamiento de aguas residuales procedentes del proceso de lavado. En la tabla 4.21 presenta-se las características del agua residual de la purificación del biodiesel, para diferentes materias primas.

Tabla 4.21 - Características del agua residual de la purificación del biodiesel

Materia prima, proceso	pH	SS, g/L	DQO, g/L	DBO ₅ , g/L	Grasa y aceite, g/L	NK, mg/L	Conductividad μ S/cm
Aceite de palma y semillas oleaginosas, transesterificación alcalina [98]	8,5-10,5		60-150	30-60	7-15		
Aceite de cocina usado [99, 100]	9,25 – 10,76	27 - 31	312 - 589	168 - 300	18 – 22	439 – 464	
Aceite de cocina usado [83]	10,35		428				2680
Aceite de palma y aceite de cocina usado, transesterificación alcalina [89]	8,9	0,34	31		6		350

SS: Sólidos suspensos; DQO: Demanda química de oxígeno; DBO₅: Demanda bioquímica de oxígeno; NK: Nitrógeno Kjeldahl

Como consecuencia de la producción de efluentes, la industria del biodiesel está obligada a poner en práctica tecnologías de tratamiento eficaces, con el fin de cumplir las normas de calidad estrictas relacionadas con la protección del medio ambiente. En Portugal el DL 236/98 (Transposición de las Directivas nº 76/464/CEE y 80/68/CEE) impone los valores límites de emisión en la descarga de aguas residuales. En España, no existe una ley única, cada Comunidad Autónoma establece los límites. La ley de Aguas en vigor es el RD 1/2001.

En la bibliografía se encuentran algunos trabajos de investigaciones recientes, sobre el tratamiento de aguas residuales provenientes de la producción del biodiesel:

- Suehara et al investigaron el tratamiento biológico de aguas residuales descargadas de una planta de producción de biodiesel, por transesterificación con catálisis alcalina. El tratamiento biológico de aguas residuales de biodiesel fue difícil debido a la composición de las aguas residuales, que no es adecuada para el crecimiento microbiano. Para aplicar el tratamiento microbiológico fue necesario ajustar el pH a 6,8 y añadir varios nutrientes [101].
- Siles et al estudiaron la digestión anaerobia de las aguas residuales derivadas de la producción de biodiesel, a escala de laboratorio. Una reducción del 45% y 63% de la DQO total se observó con los pré-tratamientos de acidificación/electrocoagulación y de acidificación/coagulación/floculación, respectivamente [83].
- Chavalparit y Ongwandee estudiaron la aplicación del proceso de electrocoagulación para el tratamiento de aguas residuales de biodiesel mediante la metodología de superficie de respuesta. Los resultados experimentales mostraron que la electrocoagulación puede reducir con eficacia un 55,43% la DQO, un 98,42% los aceites y grasas, y un 96,59% los SS, en las condiciones óptimas de pH 6,06, un el voltaje aplicado de 18,2 V y 23,5 min de tiempo de reacción [89].
- Ngamlardpokin et al estudiaron la rehabilitación de aguas residuales de biodiesel por coagulación química y electrocoagulación. Inicialmente, los ésteres metílicos de ácidos grasos y ácidos grasos libres se eliminaron químicamente a partir de las aguas residuales usando tres tipos de ácidos minerales, H_2SO_4 , HNO_3 y HCl , a valores de pH diferentes dentro de la gama de 1,0-8,0. Aproximadamente 38,94%, 76,32% y 99,36% de la DQO, DBO_5 y aceites y grasas fueron eliminados, respectivamente. La fase acuosa ácida que queda después de la eliminación de la fase orgánica se trató a continuación mediante procesos de coagulación química y electrocoagulación. El proceso de

electrocoagulación proporcionan una mejor calidad de las aguas residuales, con la excepción de los niveles de DBO [100].

- Jaruwat et al estudiaron el tratamiento de las aguas residuales de biodiesel con procesos combinados de recuperación química y tratamiento electroquímico. En el primer paso, el biodiesel se recuperó químicamente, a partir de las aguas residuales utilizando ácido sulfúrico como un donante de protones, con la subsiguiente separación natural de fases. En la segunda etapa, la fase acuosa descargada de la primera etapa fue tratada con cloruro de sodio y sometida a electro-oxidación utilizando un electrodo Ti/RuO₂. El tratamiento combinado elimina completamente la DQO y aceites y grasas, y permite la reducción de la DBO en más de 95% [99].
- Rattanapan et al estudiaron el aumento de la eficiencia de la flotación por aire disuelto, para el tratamiento de aguas residuales de biodiesel mediante procesos de acidificación y coagulación. Utilizando la acidificación con ácido clorhídrico puro y ácido sulfúrico puro, a pH = 3 y 1 día de tiempo de retención, la eficiencia de remoción de grasas y aceites y de DQO fue más de 80% y 50%, respectivamente. Utilizando alumbre, cloruro de polialuminio y coagulantes de cloruro férrico sin acidificación, la eficiencia de remoción de grasas y aceites y de DQO fue más 90% y 30%, respectivamente. Con la flotación, por aire disuelto solo y con acidificación, no se ha separado las grasas y aceite de las aguas residuales de biodiesel. La eficiencia de eliminación de grasas y aceite, de las aguas residuales de biodiesel, por flotación con aire disuelto con alumbre y acidificación fue de 85-95% [98].
- Siles et al estudiaron la co-digestión anaerobia de glicerina y de aguas residuales derivadas de la fabricación de biodiesel, con una DQO de 1054 y 428 g/L, respectivamente. La glicerina fue acidificada con H₃PO₄, con el fin de recuperar el catalizador alcalino, empleado en la reacción de transesterificación, como fertilizante agrícola (fosfatos de potasio). Las aguas residuales fueron sometidas a un proceso de electrocoagulación a fin de reducir su contenido de aceite. Después de mezclar, la revalorización anaeróbica de las aguas residuales ha sido estudiada. Los resultados mostraron que la co-digestión anaerobia reduce el requerimiento de agua limpia y de nutrientes, con el consiguiente beneficio económico y ambiental [102].

A) Caracterización experimental del agua residual, obtenida en el sistema de transesterificación empleando una sonda de ultrasonido

Tiendo en cuenta la importancia del consumo de agua, se ha llevado a cabo un estudio de caracterización del agua residual producida en la etapa de purificación del biodiesel producido en la transesterificación empleando una sonda de ultrasonido. Posteriormente, se pretende estudiar el tratamiento del agua residual, y posterior reutilización, en el proceso de obtención de biodiesel. La posible reutilización del agua residual tratada, en la etapa de purificación del biodiesel, permitirá, obviamente, disminuir la huella hídrica del biodiesel.

Las características de las aguas residuales de biodiesel fueron analizadas de acuerdo con los métodos estándar para el análisis de aguas y aguas residuales:

- pH y potencial redox fueron monitorizados en un aparato de WTW inoLab.
- La conductividad se cuantificó en un Jenway 4510.
- La demanda química de oxígeno, DQO, se determinó según el método propuesto por Moore *et al.* [88], basado en la oxidación con dicromato en medio sulfúrico, caliente (148 °C) y en presencia de sulfato de plata como catalizador, durante 2 h. Además, se evitan interferencias de los iones cloruro presentes añadiendo sulfato de mercurio, ya que el ión mercurio (II) se combina con aquellos, dando cloruro de mercurio, que precipita. Este método basa su medida en la determinación fotométrica de la concentración de ión crómico (Cr^{3+}) formado.
- La demanda bioquímica de oxígeno, DBO, se determinó mediante el método manométrico basado en el respirómetro de Warbug [89, 103], utilizándose un aparato St-OxiTop en el que la medida de presión se realiza mediante sensores electrónicos, bajo condiciones controladas de temperatura, agitación, y la ausencia de luz. El consumo del oxígeno del agua hace que se disuelva el existente en el aire que contiene la botella, provocando una depresión en el interior de la botella, que se pone de manifiesto mediante un sensor electrónico de presión.
- El nitrógeno Kjeldahl (NK) se cuantificó mediante el proceso Kjeldahl [104]. Después de alcalinizar el medio y destilar el amoníaco formado, éste se recoge en ácido bórico y se valora con un ácido fuerte.
- Para la medición de aceite y grasa fue utilizado el método gravimétrico después de extracción en Soxhlet [105].

La tabla 4.22 muestra los resultados obtenidos (valor mínimo, valor máximo y valor promedio) para la caracterización de la agua residual resultante de la purificación del biodiesel, teniendo sido analizadas siete muestras. Para comparación se ha adicionado los límites de descarga, de la legislación portuguesa.

Tabla 4.22 - Caracterización de la agua residual resultante de la purificación del biodiesel

Experimento	Mínimo	Máximo	Promedio	Límites de descarga, (DL 236/98)
pH	5,6	9,5	7,8	6,0-9,0
Conductividad ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	111	658	320	—
Redox (mV)	118	407	187	—
DQO (g/L)	13,8	47,5	33,1	0,15
DBO₅ (g/L)	0,16	0,8	0,5	0,04
Aceite y grasa (g/L)	1,9	8,6	6,0	0,015

Como se mencionó en lo capítulo 2, el biodiesel fue lavado, para eliminar los restos de los reactivos, en un embudo de separación no siendo siempre fácil la separación de fases. Este hecho hace que las muestras sean muy heterogéneas y por lo tanto los resultados no sean siempre coherentes. Algunas de las amuestras presentaban un aspecto blanco barro, debido a las emulsiones formadas.

En general, fueron obtenidos grandes intervalos de valores para los parámetros analizados, que pueden explicarse por la dificultad de la separación de fases, en el proceso de lavado. De modo general, los valores obtenidos están de acuerdo con los pocos valores que se encuentran en la literatura con la excepción de la DBO₅.

Una vez que el biodiesel ha sido producido por una transesterificación básica era de esperar que los efluentes, resultantes de la purificación del biodiesel, presentasen un pH alcalino. Sin embargo dos muestras presentan valores ácidos, que pueden resultar de la utilización de ácido para neutralizar el catalizador de la reacción y consecuente lavado incompleto.

El pH es importante en todas las fases de la práctica de la ingeniería ambiental. En el agua de consumo es un factor a considerar en la coagulación química, desinfección, ablandamiento del agua y control de la corrosión. En el tratamiento de efluentes, por procesos biológicos, el pH debe ser controlado dentro de una gama favorable para los organismos involucrados. Procesos químicos utilizados en la coagulación de efluente y lodos, o en la oxidación de determinadas sustancias, requieren que el pH se controle dentro de límites estrechos [61, 78].

Todas las muestras presentan valores positivos del potencial redox, lo que indica la presencia de especies oxidantes. En este sentido se produce una disminución con el aumento del pH.

La conductividad, capacidad del agua para conducir la corriente eléctrica, es proporcional a la concentración total de sustancias ionizadas. Como se observa, no se han obtenido valores muy elevados, pero los mismos fueron muy variables y dispersos.

La prueba de la demanda química de oxígeno (DQO) se usa para medir la cantidad de materia orgánica en las aguas residuales. Por definición la demanda química de oxígeno corresponde a la cantidad de oxígeno, necesaria para oxidar la fracción orgánica de la muestra que puede ser oxidada por un agente químico, con formación de CO₂ y H₂O [105]:



Las aguas residuales analizadas presentan una alta concentración de DQO, aunque se verifica una amplia gama de valores.

Para dos muestras, que presentaban mucha emulsión, se ha determinado la DQO total y la DQO de la fase acuosa (sin la emulsión), observando-se una grande disminución en el valor obtenido.

La prueba de la demanda bioquímica de oxígeno (DBO) es esencialmente una bioconversión en que los microorganismos, principalmente bacterias, utilizan la materia orgánica del efluente con consumo de oxígeno, en condiciones muy similares a las que ocurren en la naturaleza. La DBO se define como la cantidad de oxígeno disuelto, expreso en mg/L, que es consumido durante la oxidación biológica aerobia de la materia orgánica contenida en el agua [105]. Los valores obtenidos son inferiores a los reflejados por la bibliografía [99, 100].

Una vez que el proceso de lavado se realiza para purificar el biodiesel, en particular para eliminar cualquier resto de aceite y de glicerina, los altos niveles de grasas y aceites se esperaban.

No ha sido posible presentar los valores de nitrógeno porque, en el momento de la digestión, las muestras se han degradado.

Como puede verse en la tabla 4.22, este tipo de efluente presenta valores mucho más elevados que los permitidos por la legislación. Así pues, es evidente que las aguas de procesado del biodiesel requieren tratamiento antes de ser lanzadas al medio ambiente.

4.8. BIBLIOGRAFIA

- [1] - Helwani, Z., Othman, M. R., Aziz, N., Kim, J., Fernando, W. J. N., *Solid heterogeneous catalysts for transesterification of triglycerides with methanol: A review*. Applied Catalysis A: General, 2009. **363**(1-2): p. 1-10.
- [2] - Vlysidis, A., Binns, M., Webb, C., Theodoropoulos, C., *A techno-economic analysis of biodiesel biorefineries: Assessment of integrated designs for the co-production of fuels and chemicals*. Energy, 2011. **36**(8): p. 4671-4683.
- [3] - Mittelbach, M., *Diesel fuel derived from vegetable oils, VI: Specifications and quality control of biodiesel*. Bioresource Technology, 1996. **56**(1): p. 7-11.
- [4] - Lang, X., Dalai, A. K., Bakhshi, N. N., Reaney, M. J., Hertz, P. B., *Preparation and characterization of bio-diesels from various bio-oils*. Bioresource Technology, 2001. **80**(1): p. 53-62.
- [5] - BOE, *Real Decreto 1088/2010 de 3 de septiembre*
- [6] - República, D. d., *Decreto-Lei n.º 89/2008 de 30 de Maio*
- [7] - Encinar, J. M., González, J. F., Rodríguez-Reinares, A., *Ethanolysis of used frying oil. Biodiesel preparation and characterization*. Fuel Processing Technology, 2007. **88**(5): p. 513-522.
- [8] - Huaping, Z., Zongbin, W., Yuanxiong, C., Ping, Z., Shijie, D., Xiaohua, L., Zongqiang, M., *Preparation of Biodiesel Catalyzed by Solid Super Base of Calcium Oxide and Its Refining Process*. Chinese Journal of Catalysis, 2006. **27**(5): p. 391-396.
- [9] - Liu, X., Piao, X., Wang, Y., Zhu, S., He, H., *Calcium methoxide as a solid base catalyst for the transesterification of soybean oil to biodiesel with methanol*. Fuel, 2008. **87**(7): p. 1076-1082.
- [10] - Yang, Z., Xie, W., *Soybean oil transesterification over zinc oxide modified with alkali earth metals*. fuel Processing Technology, 2007. **88**: p. 631-638.
- [11] - Liu, X., He, H., Wang, Y., Zhu, S., Piao, X., *Transesterification of soybean oil to biodiesel using CaO as a solid base catalyst*. Fuel, 2008. **87**(2): p. 216-221.
- [12] - Lam, M. K., Lee, K. T., Mohamed, A. R., *Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: A review*. Biotechnology Advances, 2010. **28**(4): p. 500-518.
- [13] - Chouhan, A. P. S., Sarma, A. K., *Modern heterogeneous catalysts for biodiesel production: A comprehensive review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2011. **15**(9): p. 4378-4399.
- [14] - Kouzu, M., Yamanaka, S.-y., Hidaka, J.-s., Tsunomori, M., *Heterogeneous catalysis of calcium oxide used for transesterification of soybean oil with refluxing methanol*. Applied Catalysis A: General, 2009. **355**(1-2): p. 94-99.
- [15] - Kouzu, M., Hidaka, J.-s., *Transesterification of vegetable oil into biodiesel catalyzed by CaO: A review*. Fuel, 2012. **93**(0): p. 1-12.

- [16] - Endalew, A. K., Kiros, Y., Zanzi, R., *Inorganic heterogeneous catalysts for biodiesel production from vegetable oils*. Biomass and Bioenergy, 2011. **35**(9): p. 3787-3809.
- [17] - Sánchez, S. F., *Obtención de Biodiesel mediante metanolisis de aceite de colza, utilizando óxido de calcio como catalizador, Proyecto Fin de Carrera*, in *Departamento de Ingeniería Química y Química Física, Facultad de Ciencias*. 2008, Universidad de Extremadura: Badajoz.
- [18] - Gryglewicz, S., *Rapeseed oil methyl esters preparation using heterogeneous catalysts*. Bioresource Technology, 1999. **70**: p. 249-253.
- [19] - Granados, M. L., Poves, M. D. Z., Alonso, D. M., Mariscal, R., Galisteo, F. C., Moreno-Tost, R., Santamaría, J., Fierro, J. L. G., *Biodiesel from sunflower oil by using activated calcium oxide*. Applied Catalysis B: Environmental, 2007. **73**(3-4): p. 317-326.
- [20] - Boey, P.-L., Maniam, G. P., Hamid, S. A., *Performance of calcium oxide as a heterogeneous catalyst in biodiesel production: A review*. Chemical Engineering Journal, 2011. **168**(1): p. 15-22.
- [21] - Leung, D. Y. C., Wu, X., Leung, M. K. H., *A review on biodiesel production using catalyzed transesterification*. Applied Energy, 2010. **87**(4): p. 1083-1095.
- [22] - Eevera, T., Rajendran, K., Saradha, S., *Biodiesel production process optimization and characterization to assess the suitability of the product for varied environmental conditions*. Renewable Energy, 2009. **34**(3): p. 762-765.
- [23] - Leung, D. Y. C., Guo, Y., *Transesterification of neat and used frying oil: Optimization for biodiesel production*. Fuel Processing Technology, 2006. **87**(10): p. 883-890.
- [24] - Ebert, J., *Supercritical Methanol for Biodiesel Production*. Biodiesel Magazine, 2008: p. 80-85.
- [25] - Jiang, W., Lu, H.-f., Qi, T., Yan, S.-l., Liang, B., *Preparation, application, and optimization of Zn/Al complex oxides for biodiesel production under sub-critical conditions*. Biotechnology Advances, 2010. **28**(5): p. 620-627.
- [26] - Wang, L., He, H., Xie, Z., Yang, J., Zhu, S., *Transesterification of the crude oil of rapeseed with NaOH in supercritical and subcritical methanol*. Fuel Processing Technology, 2007. **88**(5): p. 477-481.
- [27] - Zhang, L., Sheng, B., Xin, Z., Liu, Q., Sun, S., *Kinetics of transesterification of palm oil and dimethyl carbonate for biodiesel production at the catalysis of heterogeneous base catalyst*. Bioresource Technology, 2010. **101**(21): p. 8144-8150.
- [28] - Meher, L. C., Vidya Sagar, D., Naik, S. N., *Technical aspects of biodiesel production by transesterification-a review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2006. **10**(3): p. 248-268.
- [29] - Krisnangkura, K., Simamaharnnop, R., *Continuous transmethylation of palm oil in an organic solvent*. Journal of the American Oil Chemists' Society, 1992. **69**(2): p. 166-169.

- [30] - Yin, J.-Z., Xiao, M., Wang, A.-Q., Xiu, Z.-L., *Synthesis of biodiesel from soybean oil by coupling catalysis with subcritical methanol*. Energy Conversion and Management, 2008. **49**(12): p. 3512-3516.
- [31] - Demirbas, A., *Biodiesel production from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical methanol transesterification methods*. Progress in Energy and Combustion Science, 2005. **31**(5-6): p. 466-487.
- [32] - Tomasevic, A. V., Siler-Marinkovic, S. S., *Methanolysis of used frying oil*. Fuel Processing Technology, 2003. **81**(1): p. 1-6.
- [33] - Gryglewicz, S., *Rapeseed oil methyl esters preparation using heterogeneous catalysts*. Bioresource Technology, 1999. **70**(3): p. 249-253.
- [34] - Guan, G., Kusakabe, K., Sakurai, N., Moriyama, K., *Transesterification of vegetable oil to biodiesel fuel using acid catalysts in the presence of dimethyl ether*. Fuel, 2009. **88**(1): p. 81-86.
- [35] - Soriano Jr, N. U., Venditti, R., Argyropoulos, D. S., *Biodiesel synthesis via homogeneous Lewis acid-catalyzed transesterification*. Fuel, 2009. **88**(3): p. 560-565.
- [36] - Guan, G., Sakurai, N., Kusakabe, K., *Synthesis of biodiesel from sunflower oil at room temperature in the presence of various cosolvents*. Chemical Engineering Journal, 2009. **146**(2): p. 302-306.
- [37] - Encinar, J. M., González, J. F., Rodríguez-Reinares, A., *Biodiesel from Used Frying Oil. Variables Affecting the Yields and Characteristics of the Biodiesel*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2005. **44**(15): p. 5491-5499.
- [38] - Kumar, G. R., Ravi, R., Chadha, A., *Kinetic Studies of Base-Catalyzed Transesterification Reactions of Non-edible Oils To Prepare Biodiesel: The Effect of Co-solvent and Temperature*. Energy & Fuels, 2011. **25**(7): p. 2826-2832.
- [39] - Qiu, F., Li, Y., Yang, D., Li, X., Sun, P., *Biodiesel production from mixed soybean oil and rapeseed oil*. Applied Energy, 2011. **88**(6): p. 2050-2055.
- [40] - Vyas, A. P., Verma, J. L., Subrahmanyam, N., *A review on FAME production processes*. Fuel, 2010. **89**(1): p. 1-9.
- [41] - Mohammed-Dabo, I. A., Ahmad, M. S., Hamza, A., Muazu, K., Aliyu, A., *Cosolvent transesterification of Jatropha curcas seed oil*. Journal of Petroleum Technology and Alternative Fuels, 2012. **3**(4): p. 42-51.
- [42] - Kim, H.-J., Kang, B.-S., Kim, M.-J., Park, Y. M., Kim, D.-K., Lee, J.-S., Lee, K.-Y., *Transesterification of vegetable oil to biodiesel using heterogeneous base catalyst*. Catalysis Today, 2004. **93-95**: p. 315-320.
- [43] - Jiang, J.-J., Tan, C.-S., *Biodiesel production from coconut oil in supercritical methanol in the presence of cosolvent*. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2012. **43**(1): p. 102-107.
- [44] - Hanh, H. D., Dong, N. T., Okitsu, K., Nishimura, R., Maeda, Y., *Biodiesel production through transesterification of triolein with various alcohols in an ultrasonic field*. Renewable Energy, 2009. **34**(3): p. 766-768.

- [45] - Neto da Silva, F., Salgado Prata, A., Rocha Teixeira, J., *Technical feasibility assessment of oleic sunflower methyl ester utilisation in Diesel bus engines*. Energy Conversion and Management, 2003. **44**(18): p. 2857-2878.
- [46] - Hingu, S. M., Gogate, P. R., Rathod, V. K., *Synthesis of biodiesel from waste cooking oil using sonochemical reactors*. Ultrasonics Sonochemistry, 2010. **17**(5): p. 827-832.
- [47] - Mahamuni, N. N., Adewuyi, Y. G., *Optimization of the Synthesis of Biodiesel via Ultrasound-Enhanced Base-Catalyzed Transesterification of Soybean Oil Using a Multifrequency Ultrasonic Reactor*. Energy & Fuels, 2009. **23**(5): p. 2757-2766.
- [48] - Stavarache, C., Vinatoru, M., Nishimura, R., Maeda, Y., *Fatty acids methyl esters from vegetable oil by means of ultrasonic energy*. Ultrasonics Sonochemistry, 2005. **12**(5): p. 367-372.
- [49] - Deshmane, V. G., Gogate, P. R., Pandit, A. B., *Ultrasound-Assisted Synthesis of Biodiesel from Palm Fatty Acid Distillate*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2009. **48**(17): p. 7923-7927.
- [50] - Knothe, G., Steidley, K. R., *Kinematic viscosity of biodiesel fuel components and related compounds. Influence of compound structure and comparison to petrodiesel fuel components*. Fuel, 2005. **84**(9): p. 1059-1065.
- [51] - Kalva, A., Sivasankar, T., Moholkar, V. S., *Physical Mechanism of Ultrasound-Assisted Synthesis of Biodiesel*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2008. **48**(1): p. 534-544.
- [52] - Singh, A. K., Fernando, S. D., Hernandez, R., *Base-Catalyzed Fast Transesterification of Soybean Oil Using Ultrasonication*. Energy & Fuels, 2007. **21**(2): p. 1161-1164.
- [53] - Kumar, D., Kumar, G., Poonam, Singh, C. P., *Fast, easy ethanolysis of coconut oil for biodiesel production assisted by ultrasonication*. Ultrasonics Sonochemistry, 2010. **17**(3): p. 555-559.
- [54] - Thanh, L. T., Okitsu, K., Sadanaga, Y., Takenaka, N., Maeda, Y., Bandow, H., *Ultrasound-assisted production of biodiesel fuel from vegetable oils in a small scale circulation process*. Bioresource Technology, 2010. **101**(2): p. 639-645.
- [55] - Santos, F. F. P., Malveira, J. Q., Cruz, M. G. A., Fernandes, F. A. N., *Production of biodiesel by ultrasound assisted esterification of Oreochromis niloticus oil*. Fuel, 2010. **89**(2): p. 275-279.
- [56] - Stamenkovic, O. S., Todorovic, Z. B., Lazic, M. L., Veljkovic, V. B., Skala, D. U., *Kinetics of sunflower oil methanolysis at low temperatures*. Bioresource Technology, 2008. **99**: p. 1131-1140.
- [57] - Veljkovic, V. B., Stamenkovic, O. S., Todorovic, Z. B., Lazic, M. L., Skala, D. U., *Kinetics of sunflower oil methanolysis catalyzed by calcium oxide*. Fuel, 2009. **88**(9): p. 1554-1562.

- [58] - Patil, P., Gude, V. G., Pinappu, S., Deng, S., *Transesterification kinetics of Camelina sativa oil on metal oxide catalysts under conventional and microwave heating conditions*. Chemical Engineering Journal, 2011. **168**(3): p. 1296-1300.
- [59] - Ramezani, K., Rowshanzamir, S., Eikani, M. H., *Castor oil transesterification reaction: A kinetic study and optimization of parameters*. Energy, 2010. **35**(10): p. 4142-4148.
- [60] - Freedman B., B. R. O., Pryde E.H. , *Transesterification kinetics of soybean oil*. J Am Oil Chem Soc, 1986. **63**: p. 1375-80.
- [61] - Colucci, J. A., Borrero, E. E., Alape F., *Biodiesel from an alkaline transesterification reaction of soybean oil using ultrasonic mixing*. JAOCS, 2005. **82**(7): p. 525-530.
- [62] - Darnoko D., C. M., *Kinetics of palm oil tranesterification in a batch reactor*. J Am Oil Chem Soc, 2000. **77**(12): p. 1263-7.
- [63] - Noureddini H., Z. D., *Kinetics of transesterification of soybean oil*. J Am Oil Chem Soc, 1997. **74**(11): p. 1457-63.
- [64] - Jegannathan, K. R., Eng-Seng, C., Ravindra, P., *Economic assessment of biodiesel production: Comparison of alkali and biocatalyst processes*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2011. **15**(1): p. 745-751.
- [65] - Marchetti, J. M. ,Errazu, A. F., *Technoeconomic study of supercritical biodiesel production plant*. Energy Conversion and Management, 2008. **49**: p. 2160-2164.
- [66] - Gallagher, B. J., *The economics of producing biodiesel from algae*. Journal of Renewable Energy, 2011. **36**(1): p. 158-162.
- [67] - Bender, M., *Economic feasibility review for community-scale farmer cooperatives for biodiesel*. Bioresource Technology 1999. **70**: p. 81-87.
- [68] - Van Kasteren, J. M. N. ,Nisworo, A. P., *A process model to estimate the cost of industrial scale biodiesel production from waste cooking oil by supercritical transesterification*. Resources, Conservation and Recycling, 2007. **50**: p. 442-458.
- [69] - You, Y.-D., Shie, J. L., Chang, C.-Y., Huang, S.-H., Pai, C.-Y., Yu, Y.-H., Chang, C. H., *Economic cost analysis of biodiesel production: case in soybean oil*. Energy Fuels 2008. **22**: p. 182-189.
- [70] - West, A. H., Posarac, D., Ellis, N., *Assessment of four biodiesel production processes using HYSYS plant*. Bioresources Technology, 2008. **99**: p. 6587-6601.
- [71] - Sakai, T., Kawashima, A., Koshikawa, T., *Economic assessment of batch biodiesel production processes using homogeneous and heterogeneous alkali catalysts*. Bioresource Technology, 2009. **100**: p. 3268-3276.
- [72] - Enguádanos, M., Soria, A., Boyan, K., Jensen, P., *Techno-Economic análisis of biodiesel production in the EU: a short summary for decision-makers*. Institute for Prespective Technological Studies. European Commossion – Joint Research Centre. Report EUR 20279 EN., 2002.

- [73] - Haas, M. J., McAloon, A. J., Yee, W. C., Foglia, T. A., *A process model to estimate biodiesel production costs*. Bioresource Technology, 2006. **97**: p. 671-678.
- [74] - Skarlis, S., Kondili, E., Kaldellis, J. K., *Small-scale biodiesel production economics: a case study focus on Crete Island*. Journal of Cleaner Production, 2012. **20**(1): p. 20-26.
- [75] - Peters, M. S., Timmerhaus, K. D., West, R. E., *Plant Design and Economics for Chemical Engineers*. fifth ed, ed. McGraw-Hill. 2004, New York.
- [76] - Apostolakou, A. A., Kookos, I. K., Marazioti, C., Angelopoulos, K. C., *Techno-economic analysis of a biodiesel production process from vegetable oils*. Fuel Processing Technology, 2009. **90**(7-8): p. 1023-1031.
- [77] - Araujo, V. K. W. S., Hamacher, S., Scavarda, L. F., *Economic assessment of biodiesel production from waste frying oils*. Bioresource Technology, 2010. **101**(12): p. 4415-4422.
- [78] - Zhang, Y., Dubé, M. A., McLean, D. D., Kates, M., *Biodiesel production from waste cooking oil: 2. Economic assessment and sensitivity analysis*. Bioresource Technology, 2003. **90**(3): p. 229-240.
- [79] - Xue, J., Grift, T. E., Hansen, A. C., *Effect of biodiesel on engine performances and emissions*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2011. **15**(2): p. 1098-1116.
- [80] - Yee, K. F., Tan, K. T., Abdullah, A. Z., Lee, K. T., *Life cycle assessment of palm biodiesel: Revealing facts and benefits for sustainability*. Applied Energy, 2009. **86**: p. S189-S196.
- [81] - Makareviciene, V., Janulis, P., *Environmental effect of rapeseed oil ethyl ester*. Renewable Energy, 2003. **28**: p. 2395-2403.
- [82] - Berrios, M., Skelton, R. L., *Comparison of purification methods for biodiesel*. Chemical Engineering Journal, 2008. **144**(3): p. 459-465.
- [83] - Siles, J. A., Gutiérrez, M. C., Martín, M. A., Martín, A., *Physical-chemical and biomethanization treatments of wastewater from biodiesel manufacturing*. Bioresource Technology, 2011. **102**(10): p. 6348-6351.
- [84] - Schuchardt, U., Sercheli, R., and Vargas, R. M., *Transesterification of Vegetable Oils: a Review*. J. Braz. Chem. Soc., 1998. **9**(1): p. 199-210.
- [85] - Atadashi, I. M., Aroua, M. K., Aziz, A. R. A., Sulaiman, N. M. N., *Refining technologies for the purification of crude biodiesel*. Applied Energy, 2011. **88**(12): p. 4239-4251.
- [86] - Atadashi, I. M., Aroua, M. K., Aziz, A. A., *Biodiesel separation and purification: A review*. Renewable Energy, 2011. **36**(2): p. 437-443.
- [87] - Enweremadu, C. C., Mbarawa, M. M., *Technical aspects of production and analysis of biodiesel from used cooking oil-A review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2009. **13**(9): p. 2205-2224.
- [88] - Moore, W. A., Corner, R. C., Ruchhof, C. C., *Dichromate reflux method for the determination of oxygen demand*. Anal. Chem., 1949. **21**: p. 953-957.

- [89] - Degrémont, *Manual técnico del agua*. 4ª Edición española ed. 1979, Bilbao, España.: Degrémont, 4ª Edición española.
- [90] - De Boni, L. A. B., Goldani, E., Milcharek, C. D., Dos Santos, F. A., *Tratamento Físico-Químico da Água de Lavagem Proveniente da Purificação do Biodiesel*. Tché Química, 2007. **4**: p. 41-50.
- [91] - Dominguez-Faus, R., Powers, S. E., Burken, J. G., Alvarez, P. J., *The Water Footprint of Biofuels: A Drink or Drive Issue?* Environ. Sci. Technol., 2009. **43**(9): p. 3005-3010.
- [92] - Galan-del-Castillo, E., Velazquez, E., *From water to energy: The virtual water content and water footprint of biofuel consumption in Spain*. Energy Policy, 2010. **38**: p. 1345–1352.
- [93] - Hoekstra, A. Y., Hung, P. Q., *Virtual water trade: a quantification of virtual water flows between nations in relation to international crop trade*, Value of Water Research Report Series, Editor. 2002, UNESCO-IHE: Delft, The Netherlands. p. Available at: [/http://www.waterfootprint.org/Reports/Report11.pdf](http://www.waterfootprint.org/Reports/Report11.pdf).
- [94] - Pochat, V., *Implicancias de la producción de biodiésel sobre el uso del agua*, in *Workshop Biofuel Technologies and their Implications for Water and Land Use*. 2009: Atibaia-SPAtibaia-SP.
- [95] - van Lienden, A. R., Gerbens-Leenes, P. W., Hoekstra, A. Y., van der Meer, T. H., *Biofuel scenarios in a water perspective: The global blue and green water footprint of road transport in 2030*, in *Value of water research report series no. 43*. 2010, UNESCO-IHE Institute for Water Education Delft, the Netherlands.
- [96] - Gerbens-Leenes, P. W., Hoekstra, A. Y., *Burning Water: The Water Footprint Of Biofuel-Based Transport*. Value Of Water Research Report Series, 2010. **44**: p. Unesco-Ihe Institute For Water Education, Delft, The Netherlands.
- [97] - Gerbens-Leenes, W., Hoekstra, A. Y., Van der Meer, T. H., *The water footprint of bioenergy*. PNAS, 2009. **106**(25): p. 10219-10223.
- [98] - Rattanapan, C., Sawain, A., Suksaroj, T., Suksaroj, C., *Enhanced efficiency of dissolved air flotation for biodiesel wastewater treatment by acidification and coagulation processes*. Desalination, 2011. **280**(1–3): p. 370-377.
- [99] - Jaruwat, P., Kongjao, S., Hunsom, M., *Management of biodiesel wastewater by the combined processes of chemical recovery and electrochemical treatment*. Energy Conversion and Management, 2010. **51**(3): p. 531-537.
- [100] - Ngamlardpokin, K., Kumjadpai, S., Chatanon, P., Tungmanee, U., Chuenchuanom, S., Jaruwat, P., Lertsathitphongs, P., Hunsom, M., *Remediation of biodiesel wastewater by chemical- and electro-coagulation: A comparative study*. Journal of Environmental Management, 2011. **92**(10): p. 2454-2460.
- [101] - Suehara, K.-i., Kawamoto, Y., Fujii, E., Kohda, J., Nakano, Y., Yano, T., *Biological treatment of wastewater discharged from biodiesel fuel production plant with alkali-catalyzed transesterification*. Journal of Bioscience and Bioengineering, 2005. **100**(4): p. 437-442.

- [102] - Siles, J. A., Martín, M. A., Chica, A. F., Martín, A., *Anaerobic co-digestion of glycerol and wastewater derived from biodiesel manufacturing*. Bioresource Technology, 2010. **101**(16): p. 6315-6321.
- [103] - Ramalho, R. S., *Tratamiento de aguas residuales*. 1996, Barcelona, Spain: Editorial Reverte S.A.
- [104] - APHA, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 20th ed. 1998: American Public Health Association, Washington DC, USA.
- [105] - Sawyer, C. N., McCarty, P. L., Parkin, G. F., *Chemistry for Environmental Engineering*. 4th ed. 1994: McGraw-Hill, Inc, New York, United States

CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES

Las conclusiones más importantes obtenidas en este trabajo son las siguientes:

Los aceites de colza y de ricino son materias primas adecuadas para la transesterificación. El ricino presenta la ventaja de ser un aceite vegetal alternativo (no usado en la alimentación), lo que puede permitir la disminución de los costos. Sin embargo presenta una viscosidad muy alta, haciendo que el biodiesel obtenido no cumpla las especificaciones exigidas. Este aspecto podría ser corregido mediante la mezcla con gasóleo comercial o biodiesel de otra materia prima. En términos de cultivo, la colza es más apropiada para Europa.

De modo general, las curvas de evolución de los ésteres metílicos con el tiempo ponen de manifiesto que el proceso de transesterificación, independientemente de las condiciones en que se lleve a cabo, es un equilibrio químico y, como consecuencia, al final del mismo se alcanza una concentración de equilibrio.

El proceso de transesterificación se ha llevado a cabo bajo diferentes condiciones experimentales. Las conclusiones más importantes a que se ha llegado en cada uno de los casos se resumen a continuación.

En relación con la *transesterificación en presencia de catalizadores heterogéneos* se ha verificado que:

- El óxido de calcio, impregnado con nitrato de potasio, constituye un catalizador adecuado para el proceso de transesterificación. En este sentido, la impregnación del óxido de calcio con nitrato de potasio potencia la basicidad intrínseca del primero.
- Con este catalizador, las mejores condiciones de reacción tienen lugar con un grado de impregnación del 10%, una dosis de catalizador del 1%, una temperatura de reacción de 65°C, una velocidad de agitación de 900 rpm y una relación molar metanol:aceite de 6:1. La conversión alcanzada en estas condiciones de reacción ha estado próxima al 82%.
- La tendencia seguida por la conversión ha sido similar en todos los experimentos. Hay un primer periodo de corta duración en el que se produce un fuerte crecimiento y, posteriormente, un segundo periodo, mucho más extenso, en el que la conversión sigue aumentando muy lentamente con una tendencia asintótica, es decir, con una evolución hacia la situación final de equilibrio.
- Aunque los estudios de lixiviación muestran que el catalizador preparado no se lixivia, no se consiguió obtener conversión del aceite, en los ensayos de reutilización del mismo.

En el estudio de *transesterificación llevado a cabo en condiciones sub-críticas* de presión y temperatura se ha determinado que:

- Es posible obtener un alto rendimiento en ésteres metílicos y una velocidad de reacción incluso con una presión relativamente baja, lo cual puede constituir un hecho muy favorable para la producción de biodiesel a escala industrial.
- El uso de n-hexano como co-solvente, junto con las condiciones sub-críticas, no mejora los resultados obtenidos utilizando únicamente condiciones sub-críticas.
- En condiciones sub-críticas, la utilización de otros catalizadores (además del KOH) ha dado lugar a resultados muy interesantes. Así, se ha obtenido una conversión del 95%, con sólo un 1,5% de ácido p-toluensulfónico y un tiempo de 60 minutos de reacción.
- Las condiciones óptimas de reacción para transesterificación sub-crítica consistieron en una temperatura de reacción de 100 °C, una relación molar metanol:aceite de 12:1 y una concentración de catalizador de 0,7% de KOH. En estas condiciones se obtuvo una conversión en biodiesel del 99,9%. Además, debe indicarse que la relación molar metanol:aceite óptima es claramente inferior a la referenciada en la bibliografía relacionada con el uso de reactores a presión.

En relación al estudio llevado a cabo en *presencia de co-solventes* deben resaltarse, como más significativos, los siguientes hechos.

- La presencia de un co-solvente facilita la reacción de transesterificación, obteniéndose altos rendimientos de biodiesel en tiempos y temperaturas de reacción relativamente bajos. Este hecho resulta claramente favorable por el ahorro energético que implica en la producción industrial de biodiesel.
- Entre los co-solventes utilizados, el éter di-etílico puede ser considerado el más eficaz. El tetrahidrofurano permite la obtención de conversiones similares, pero su recuperación es más difícil. En general, una relación molar metanol: co-solvente de 1:1 es suficiente para asegurar una buena conversión.
- Nuevamente, el KOH se ha comportado como el mejor catalizador bajo estas nuevas condiciones de reacción. Pequeñas concentraciones de este catalizador (0,7%) son suficientes para obtener altos rendimientos en tiempos de reacción pequeños.
- Se obtuvo una conversión en biodiesel de 97,6%, utilizando 0,7% de KOH, una relación molar de metanol:aceite de 9:1, una relación molar metanol:EDE de 1:1, una temperatura de reacción de 30°C, una velocidad de agitación de 700

rpm y 120 minutos de reacción. En consecuencia, estas condiciones pueden considerarse como las óptimas de reacción en estas series experimentales.

La utilización de un *baño de ultrasonido* como equipo auxiliar de reacción originó un conjunto de resultados cuyos aspectos más significativos son los siguientes:

- La transesterificación de aceite de colza no ha permitido obtener conversiones en biodiesel aceptables. Por el contrario, la transesterificación de aceite de ricino, bajo condiciones de ultrasonidos, se presentó como una buena alternativa para la producción de biodiesel, ya que se ha obtenido un alto rendimiento de ésteres metílicos y una velocidad de reacción rápida incluso a temperaturas de reacción relativamente bajas.
- Bajo condiciones de ultrasonido, la temperatura de reacción no es estable y es muy difícil alcanzar condiciones de isothermicidad. En este sentido, se observó que la temperatura de la mezcla de reacción aumentaba entre 10-15 °C y la temperatura del baño entre 5 y 10 °C, como consecuencia de la radiación de ultrasonido.
- Los ésteres metílicos derivados del aceite de ricino tienen algunas propiedades que no cumplen los límites de la norma EN 14214, en particular la viscosidad.
- En general las variables de operación estudiadas como la frecuencia y la potencia del baño, el porcentaje de catalizador y la relación molar metanol:aceite, ejercen un efecto positivo sobre la velocidad de reacción, pero el rendimiento final obtenido (equilibrio) es muy similar en todos los casos.
- Se obtuvo una conversión en biodiesel de 92,2%, utilizando una relación molar metanol:aceite de 6:1, 0,7% de KOH, una frecuencia de 45 kHz y 80% de potencia a una temperatura inicial del baño de 20°C.

En los experimentos llevados a cabo en presencia de una sonda de ultrasonido se ha verificado que:

- De modo general la radiación ultrasónica ha facilitado la transesterificación del aceite de colza, siendo posible obtener elevados porcentajes de conversión en tiempos de reacción cortos.
- Una vez más se ha verificado que la temperatura de la mezcla aumenta, como consecuencia de la radiación, llegando a alcanzar temperaturas superiores a 90°C.
- Se obtuvo una conversión en biodiesel de 97,4%, utilizando una relación molar metanol:aceite de 6:1, 0,7% de KOH, una frecuencia de 20 kHz y 100% de potencia.

En cada uno de los procesos estudiados se han determinado unas condiciones óptimas de reacción que permitían llegar a las más altas conversiones en biodiesel. En la tabla 5.1 se resumen estas condiciones, junto con el valor de la conversión máxima obtenida.

Tabla 5.1 - Comparación de los procesos estudiados

Proceso	% conversión	Variables				
		Catalizador	Relación molar MeOH:aceite	Temp. (°C)	Tiempo (min)	Otras
Catalizador heterogéneo	81,3	1% (CaO, 10% KNO ₃)	6:1	65	180	900 rpm
Condiciones sub-críticas	99,9	0,7% KOH	12:1	100	80	2 bar
Co-solvente	97,6	0,7% KOH	9:1	30	120	700 rpm 1:1 MeOH:EDE
Baño ultrasonido	92,2	0,7% KOH	6:1	40 ¹	60	45 kHz, 80%
Sonda Ultrasonido	97,4	0,7% KOH	6:1	75 ¹	15	20 kHz, 100%

¹: Temperatura máxima alcanzada

En los procesos llevados a cabo empleando condiciones sub-críticas, éter di-etílico como co-solvente y una sonda de ultrasonido, se ha alcanzado la conversión mínima en biodiesel exigida por la norma EN-14214, que es de 96,5%.

El factor clave para dilucidar entre los diferentes procesos es el consumo de energía. En el proceso en condiciones sub-críticas es necesaria una temperatura más elevada, pero también es posible alcanzar una conversión muy alta en un tiempo de reacción muy pequeño. Por el contrario, la utilización de radiación ultrasónica no necesita calefacción adicional, lo que implica un ahorro energético, si bien es necesario tener en cuenta la energía consumida en la generación de la radiación.

De modo general los ésteres metílicos obtenidos tienen propiedades que en su mayoría cumplen con los límites establecidos en la norma EN 14214 y, por lo tanto, se asemejan a las de un gasóleo comercial. Todas estas propiedades son función del grado de conversión de los triglicéridos originales, de forma que la variación en el porcentaje de ésteres metílicos provoca cambios en las propiedades del biodiesel; sin embargo, se necesita un gran cambio en el porcentaje de ésteres para que las propiedades cambien de manera notable.

La caracterización de las aguas residuales resultantes del proceso de purificación del biodiesel, pone de manifiesto que, en general, estas aguas presentan valores

superiores a los límites de descarga, obligando a un tratamiento antes de que las mismas sean enviadas a los cauces públicos.

El estudio económico efectuado ha puesto de manifiesto que el precio final del biodiesel es fuertemente dependiente del precio de la materia prima empleada en la elaboración del mismo. Otras partidas económicas dependen de la escala de la instalación y, lógicamente, disminuyen a medida que aumenta ésta. Otro factor claramente determinante de la factibilidad económica del proceso, es el precio del crudo del petróleo, el cual, como es sabido, es muy fluctuante y drásticamente dependiente de un amplio conjunto de circunstancias geopolíticas.

PUBLICACIONES EN LO ÁMBITO DE ESTE TRABAJO

- J.M. Encinar, J.F. González, A. Pardal, G. Martinez "Rape oil transesterification over heterogeneous catalyst", *Fuel Processing Technology*, 91(2010) 1530-1536
- J.M. Encinar, A. Pardal, G. Martínez, "Transesterification of rapeseed oil in subcritical methanol conditions", *Fuel Processing Technology*, 94 (2012) 40–46
- J.M. Encinar, J.F. González, A. Pardal, "Transesterification of castor oil under ultrasonic irradiation conditions. Preliminary results", *Fuel Processing Technology*, (2012) (*In Press, Corrected Proof, Available online 17 January 2012*)
- J.M. Encinar, J.F. González, G. Martínez, A. Pardal, "Transesterification of vegetables oil in subcritical methanol conditions". 18th European Biomass Conference and Exhibition, 3-7 May 2010, Lyon, France.
- J.M. Encinar, J.F. González, A. Pardal, G. Martinez "Transesterification of rapeseed oil with methanol in the presence of various co-solvents". *Venice 2010, Third International Symposium on Energy from Biomass and Waste* (ISBN 978-88-6265-008-3)
- J.M. Encinar, J.F. González, A. Pardal, G. Martínez, S. Román, "Rape oil transesterification over heterogeneous catalyst". *3rd International Congress of Energy and Environment Engineering and Management*. Poster. Publicación: Book of abstracts. Portalegre (Portugal). 26-28 Noviembre 2009.
- J.M. Encinar, J.F. González, A. Pardal, G. Martínez, S. Román "Biodiesel synthesis in subcritical methanol conditions". *3rd International Congress of Energy and Environment Engineering and Management*. Poster. Publicación: Book of abstracts. Portalegre (Portugal). 26-28 Noviembre 2009.
- J.M. Encinar, J.F. González, G. Martínez, A. Pardal, S. Román "FAME by soybean oil transesterification using microwave irradiation" *3rd International Congress of Energy and Environment Engineering and Management*. Poster. Publicación: Book of abstracts. Portalegre (Portugal). 26-28 Noviembre 2009.
- J.M. Encinar, J.F. González, G. Martínez, A. Pardal, "Transesterification of vegetables oil in subcritical methanol conditions". 18th European Biomass Conference & Exhibition *From Research to Industry and Markets*. Lyon (Francia), Mayo 2010. Poster. Publicación: Proceedings Congress VP 3.3.6.
- J.M. Encinar, J.F. González, A. Pardal, G. Martinez "Transesterification of rapeseed oil with methanol in the presence of various co-solvents". *3rd International Symposium on Energy from Biomass and Waste*. Venezia (Italia) Noviembre 2010. Poster.
- J.M. Encinar, J.F. González, A. Pardal, "Transesterification of vegetables oil under ultrasonic irradiation condition" *4th International Congress of Energy and Environment Engineering and Management*. Poster. Publicación: Book of abstracts. ISBN-13:978-84-9978-014-6. Mérida (España). 25-27 Mayo 2011.